

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Міністерство освіти і науки України  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Хемій Марія Михайлівна**

УДК: 549.76.263-048.77:544.53-026.572

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

**Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням**

105 Прикладна фізика та наноматеріали

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ М.М. Хемій

Науковий керівник –  
доктор фізико-математичних наук,  
професор Будзуляк Іван Михайлович

## АНОТАЦІЯ

*Хемій М.М.* Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та модифікації молібдату нікелю, дослідженню його кристалічної структури, морфології поверхні, оптичних, електричних та електрохімічних властивостей та вивченню можливості застосування цього матеріалу як катоду в гібридних суперконденсаторах.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, виокремлено об'єкт і предмет дослідження, сформульовано мету, завдання, наукову новизну, розкрито практичне значення роботи, подано інформацію про публікації й апробацію дослідження.

У першому розділі здійснено критичний огляд наукових джерел про загальний стан досліджуваної теми, проведено порівняння механізмів накопичення заряду суперконденсаторами з процесами зберігання заряду в батареях і пристроях з інтеркаляційною псевдоємнісною поведінкою, а також розглянуто моделі формування подвійного електричного шару на межі розділу електрод / електроліт. Представлено особливості вуглецевих матеріалів та бінарних оксидів перехідних металів при застосуванні їх як електродів суперконденсаторів. Проаналізовано кристалічну структуру, фізико-хімічні та електрохімічні властивості  $\text{NiMoO}_4$ . Здійснено аналіз методів отримання молібдату нікелю, зокрема перелічено умови проведення, основні переваги та недоліки гідротермального, хімічного осадження, мікрохвильового та темплатного методів.

У другому розділі описано методику отримання молібдату нікелю гідротермальним та мікрохвильовим способом, умови та режими модифікації лазерним опроміненням та ультразвуком. Застосовано такі експериментальні методи дослідження матеріалів: X-променева дифрактометрія, яка використовувалась для ідентифікації фазового складу та розмірів областей когерентного розсіювання; скануюча електронна мікроскопія – для отримання зображень високої роздільної здатності та детальної інформації про поверхню зразків; низькотемпературна порометрія – для визначення питомої площі поверхні, загального об'єму пор та їх розподілу за розмірами; методи інфрачервоної та Раман спектроскопії застосовувались при дослідженні коливальних спектрів молекул  $\text{NiMoO}_4$ ; електрохімічні характеристики матеріалів вивчали за допомогою циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду / розряду та електрохімічної імпедансної спектроскопії з використанням трьох та двох електродних комірок; метод імпедансної спектроскопії використовувався також для дослідження електропровідних властивостей молібдату нікелю.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ультразвуку та лазерного опромінення на кристалічну структуру, морфологію поверхні, оптичні та електричні властивості  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого гідротермальним способом, а також вивченню фазового складу та функціональних властивостей  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого мікрохвильовим опроміненням.

На основі даних X-променевого аналізу встановлено, що синтезований гідротермальним способом молібдат нікелю є гідратом з триклінною кристалічною структурою, що належить до просторової групи  $\text{P}\bar{1}$ . За формулою Дебая-Шеррера обчислено розміри областей когерентного розсіювання, які для вихідного та модифікованого ультразвуком  $\text{NiMoO}_4$  становили 17 нм, а для лазерно-опроміненого – 18 нм.

Представлено зображення поверхні вихідного гідрату та лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$ , отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа. На основі аналізу результатів низькотемпературної порометрії

визначено питому площу поверхні вихідного молібдату нікелю, яка становила  $31 \text{ м}^2/\text{г}$  і практично не змінилась для модифікованих ультразвуком матеріалів. Виявлено збільшення загального об'єму мезопор з  $0,135 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $0,223 \text{ см}^3/\text{г}$  при тривалому ультразвуковому впливі.

Здійснено аналіз інфрачервоних та Раман спектрів  $\text{NiMoO}_4$ . Визначено частотне положення спектральних смуг та зіставлено їх з нормальними модами коливань тетраедрів  $\text{MoO}_4$ , які є активними в Раманівських спектрах гідрату молібдату нікелю.

Проаналізовано вплив ультразвуку та лазерного випромінювання на електричні властивості  $\text{NiMoO}_4$ . У спектрі уявної складової імпедансу вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  наявні піки при температурах  $175$  і  $200$  °С, лазерно-опроміненого – при  $200$  °С, що вказує на існування процесів електричної релаксації. Відсутність чітких піків на спектрі уявної складової імпедансу модифікованого ультразвуком матеріалу може вказувати на усереднення відгуків через неоднорідності в структурі, спричинені ультразвуком. Визначено електропровідність на постійному струмі, яка для вихідного  $\text{NiMoO}_4$  становила  $4 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$ , тоді як для лазерно-опроміненого –  $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$ . Ультразвуковий вплив протягом  $15$  хв призводить до росту  $\sigma_{dc}$  до  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$ .

Представлено переваги мікрохвильового синтезу нанокристалічних матеріалів, а саме: в результаті  $2,5$ -хвилинного мікрохвильового опромінення отримали  $\text{NiMoO}_4$  у формі гідрату. Для дослідження властивостей негідратованої форми молібдату нікелю вихідний гідрат піддавали термічній обробці. В результаті отримали  $\text{NiMoO}_4$ , який є сумішшю  $\alpha$  та  $\beta$  фази.

У четвертому розділі дисертаційної роботи описані результати електрохімічних досліджень отриманих молібдатів нікелю та гібридних конденсаторів, сформованих на їх основі.

Проаналізовано появу двох катодних піків на циклічних вольтамперограмах та представлено заряд / розрядний механізм електрода

на основі гідрату  $\text{NiMoO}_4$ . Обчислено питомі ємності вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та модифікованого ультразвуком протягом 15, 60 та 90 хв матеріалу. На основі рівняння Рендлса-Шевчика визначено коефіцієнти дифузії протонів гідрату молібдату нікелю.

Встановлені оптимальні параметри модифікації  $\text{NiMoO}_4$  лазерним опроміненням та їх вплив на ємнісні характеристики матеріалу. Досліджено електрохімічні процеси на поверхні розділу електрод / електроліт лазерно-модифікованих матеріалів методом імпедансної спектроскопії.

Досліджено електрохімічну поведінку гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та матеріалу, відпаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , отриманих мікрохвильовим способом. Визначено, що отриманий гідрат  $\text{NiMoO}_4$  має питому ємність  $866\text{ Ф/г}$ , тоді як  $\text{NiMoO}_4$  термічно оброблений –  $549\text{ Ф/г}$  при струмі розряду  $0.2\text{ А/г}$ . Показано, що зі збільшенням струму розряду питома ємність гідрату спадає швидше, ніж  $\text{NiMoO}_4\text{-400}$ , що пов'язано з меншим опором перенесення заряду через межу електрод / електроліт  $\text{NiMoO}_4$ , який є сумішшю  $\alpha$  та  $\beta$  поліморф.

Обчислено енергетичні параметри гібридних електрохімічних систем на основі електродів  $\text{NiMoO}_4$ , гідротермально-отриманого та модифікованого ультразвуком і лазерним опроміненням як катодів та пористого вуглецевого матеріалу як аноду.

**Ключові слова:** молібдат нікелю, пористий вуглецевий матеріал, модифікація, ультразвук, лазерне опромінення, суперконденсатор, X-променевий аналіз, кристалічна структура, Раман спектроскопія, електропровідність, стрибковий механізм провідності, імпедансний аналіз, питома ємність, діаграма Найквіста.

## SUMMARY

*Khemii M.M.* Structure and electrochemical properties of binary transition metal oxides modified by ultrasound and electromagnetic waves. – Qualifying Scientific Work on the Rights of Manuscript.

Dissertation submitted for the degree Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences on the specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, IvanoFrankivsk, 2024.

The dissertation is focused on the synthesis and modification of nickel molybdate, the study of its crystal structure, surface morphology, optical, electrical and electrochemical properties, and the possibility of using this material as a cathode in hybrid supercapacitors.

The introduction gives a substantiation of the actuality of the research topic, identifies the object and subject of the study, formulates the goal, objectives, scientific novelty, reveals the practical significance of the work, and provides information on publications and approbation of the study.

In the first chapter, a critical review of scientific publications on the current status of the issue is carried out, a comparison of the mechanisms of charge storage by supercapacitors with the processes of charge storage in batteries and devices with intercalation pseudo-capacitive behavior is made, and models of the formation of a double electric layer at the electrodes / electrolyte interface are considered. The characteristics of carbon materials and binary transition metal oxides when used as supercapacitor electrodes are presented. The crystal structure, physicochemical and electrochemical properties of  $\text{NiMoO}_4$  are analyzed. The methods of obtaining nickel molybdate are analyzed, in particular, the conditions of preparation, the main advantages and disadvantages of hydrothermal, chemical deposition, microwave and templating methods are described.

The second chapter describes the procedure for obtaining nickel molybdate by hydrothermal and microwave methods, the parameters of modification by laser irradiation and ultrasound. The following experimental methods of materials research are discussed: X-ray analysis, which was used to identify the phase composition and size of coherent scattering regions; scanning electron microscopy - to obtain high-resolution images and detailed information about the

surface of samples; low-temperature porometry - to determine the specific surface area, total pore volume and their size distribution; infrared and Raman spectroscopy methods were used to study the vibrational spectra of NiMoO<sub>4</sub> molecules; the electrochemical properties of the materials were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge / discharge, and electrochemical impedance spectroscopy using three and two electrode cells; the impedance spectroscopy method was also used to study the electrical conductive properties of nickel molybdate.

The third chapter is about the influence of ultrasound and laser irradiation on the crystal structure, surface morphology, optical and electrical properties of NiMoO<sub>4</sub> obtained by the hydrothermal method, as well as the study of the phase composition and functional properties of NiMoO<sub>4</sub> obtained by microwave irradiation.

The data of X-ray analysis established that the nickel molybdate obtained by the hydrothermal method is a hydrate with a triclinic crystal structure corresponding to the  $P\bar{1}$  space group. The sizes of the coherent scattering regions were calculated using the Debye-Scherrer equation, which were 17 nm for the initial and ultrasound-modified NiMoO<sub>4</sub>, and 18 nm for the laser-irradiated one.

The surface images of the initial hydrate and laser-irradiated NiMoO<sub>4</sub> taken with a scanning electron microscope are presented. Based on the low-temperature porometry results, the specific surface area of the initial nickel molybdate was 31 m<sup>2</sup>/g, which was practically unchanged for the materials modified by ultrasound. An increase in the total volume of mesopores from 0.135 cm<sup>3</sup>/g to 0.223 cm<sup>3</sup>/g under prolonged ultrasonic treatment was observed.

The infrared and Raman spectra of NiMoO<sub>4</sub> have been analyzed. The spectral bands have been determined and correlated with the normal vibration modes of MoO<sub>4</sub> tetrahedra, which are active in the Raman spectra of nickel molybdate hydrate.

The effect of ultrasound and laser radiation on the electrical properties of NiMoO<sub>4</sub> was studied. The spectrum of the imaginary part of impedance of the

initial NiMoO<sub>4</sub> hydrate has observed peaks at 175 and 200 °C, laser-irradiated at 200 °C, indicating the existence of electrical relaxation processes. The absence of strong peaks in the imaginary part of the impedance of the ultrasonically modified material may indicate an averaging of the responses due to inhomogeneities in the structure caused by ultrasound. The electrical conductivity at direct current was determined, which for the initial NiMoO<sub>4</sub> was  $4 \cdot 10^{-5}$  S/m, while for the laser-irradiated one it was  $3.7 \cdot 10^{-5}$  S/m. Ultrasonic treatment for 15 minutes leads to an increase in  $\sigma_{dc}$  up to  $1.6 \cdot 10^{-4}$  S/m.

The advantages of microwave synthesis of nanocrystalline materials are presented, namely, NiMoO<sub>4</sub> in the form of hydrate was obtained as a result of 2.5 minutes of microwave irradiation. To investigate the properties of the unhydrated form of NiMoO<sub>4</sub>, the initial hydrate was subjected to heat treatment. The result is NiMoO<sub>4</sub>, which is a mixture of  $\alpha$  and  $\beta$  phases.

Chapter four of the dissertation describes the results of electrochemical studies of the obtained nickel molybdates and hybrid capacitors formed on their basis.

The appearance of two cathodic peaks on cyclic voltammograms is analyzed, and the charge / discharge mechanism of the electrode based on NiMoO<sub>4</sub> hydrate is presented. The specific capacitance of the initial NiMoO<sub>4</sub> and the material modified by ultrasound for 15, 60, and 90 min was determined. On the basis of the Randles-Shevchik equation, the diffusion coefficients of nickel molybdate protons were determined.

The optimal parameters of NiMoO<sub>4</sub> modification by laser irradiation and their influence on the capacitance behavior of the material have been determined. The electrochemical processes at the electrodes / electrolyte interface of laser-modified materials were studied by impedance spectroscopy.

The electrochemical behavior of the NiMoO<sub>4</sub> hydrate and the material calcined at 400 °C, obtained by the microwave technique, was investigated. It was defined that the prepared NiMoO<sub>4</sub> hydrate has a specific capacitance of 866 F/g, while the thermally treated NiMoO<sub>4</sub> has a specific capacitance of 549 F/g at a



discharge current of 0.2 A/g. It is found that with increasing discharge current, the specific capacitance of hydrate decreases faster than that of NiMoO<sub>4</sub>-400, which is due to the lower resistance to charge transfer across the electrodes / electrolyte interface of NiMoO<sub>4</sub>, which is a mixture of  $\alpha$  and  $\beta$  polymorphs.

The parameters of hybrid electrochemical systems based on NiMoO<sub>4</sub> cathodes, obtained by hydrothermal synthesis and modified by ultrasound and laser irradiation, and porous carbon material as anode, were evaluated.

**Key words:** nickel molybdate, porous carbon material, modification, ultrasound, laser irradiation, supercapacitor, X-ray analysis, crystal structure, Raman spectroscopy, electrical conductivity, hopping mechanism of conduction, impedance analysis, specific capacitance, Nyquist diagram.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:*

1. Budzulyak, I., Yablon, L., Khemii, M., Kotsyubynsky, V., Ilnytskyi, R., Rachiy, B., & Panko, I. (2024). Fractal structure of laser-irradiated porous carbon material. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 32(4), 329-332.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2023.2282096>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85177030618&origin=resultslist>

2. Popovych, O., Budzulyak, I., Vashchynskyi, V., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> for hybrid supercapacitor applications. *Applied Nanoscience*, 13(10), 6803-6809.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02789-3>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85147935828&origin=resultslist>

3. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Ilnytskyi, R. V., & Kryvulych, R. I. (2023). Stimulation of the

metal doping process of nanoporous carbon material by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(2), 403-409.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.403-409>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85167593654&origin=resultslist>

4. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Boychuk, V. M., & Budzulyak, I. I. (2023). Energy state of the electronic subsystem of porous carbon material caused by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(4), 662-669.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.4.662-669>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85181571402&origin=resultslist>

5. Popovych, O. M., Budzulyak, I. M., Khemii, M. M., Ilnytskyi, R. V., Yablon, L. S., Popovych, D. I., & Panko, I. I. (2023). Laser-modified nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> as an electrode material in hybrid supercapacitors. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 190-196.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.190-196>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85154057689&origin=resultslist>

6. Popovych, O., Budzulyak, I., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Electrochemical Behavior of Nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> Hydrate Modified by Ultrasound. *Journal of Nano Research*, 77, 145-154.

DOI: <https://doi.org/10.4028/p-n9054o>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85153878140&origin=resultslist>

7. Popovych, O., Budzulyak, I., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Ilnytskyi, R., Khemii, M., ... & Lezun, Y. (2022). Ultrasonic modification of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> hydrate obtained by hydrothermal method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 341-346.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.341-346>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85133674657&origin=resultslist>

8. Khemii, O. M., Budzuliak, I. M., Kotsyubynsky, V. O., Yablon, L. S., Pnytskyi, R. V., Boychuk, V. M., ... & Khemii, M. M. (2019). Synthesis, morphology, electrical conductivity and electrochemical properties of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and its composites with carbon. *Materials Science Poland*, 37(4), 547-553.

DOI: <https://doi.org/10.2478/msp-2019-0077>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85076040911&origin=resultslist>

### **Публікації в збірках наукових конференцій:**

1. Попович, О., Хемій, М., Будзуляк, І., Стебеляк, О. (4-5 квітня 2023). Гібридна електрохімічна система, сформована на основі лазерно-опроміненого NiMoO<sub>4</sub>. Лашкарьовські читання 2023. С. 48-49. URL:<https://drive.google.com/file/d/11Dcc8ZY47oRi4swuA3T2A1XFuGCv2Euw/view>

2. Khemii M., Budzulyak I., Popovych O., Spodarenko R. (25-27 August 2022). Structural and morphological properties of ultrasonic-modified NiMoO<sub>4</sub> hydrate. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2022). Lviv, Ukraine. P. 40. URL: <https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf>

3. Popovych O., Khemii M., Budzulyak I. (October, 11-16, 2021). Electrochemical properties of NiMoO<sub>4</sub>/carbon material composite. XVIII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 48. URL:[https://kfht.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract\\_Book\\_-2021.pdf](https://kfht.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf)

4. Khemii, O., Budzulyak, I., Yablon L., Khemii M., Popovych O. (May 20-25, 2019). Conductivity of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C Composites Exposed to Ultrasound. XVII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND

TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS. Ivano-Frankivsk,  
Ukraine. P.53. URL:

[https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_17/zbirn\\_%202019\\_internet.pdf](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf)

5. Khemii, O., Yablon, L., Budzuliak, I., Khemii, M., Zbihlei, L. (7-8.06.2018). ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  $\alpha$ -NI(OH)<sub>2</sub> AND  $\alpha$ -NI(OH)<sub>2</sub>/C COMPOSITE IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION. XIII Rzeszowska konferencja mlodych fizykw. Polska. P. 18.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	16
Розділ 1. Пристрої накопичення і зберігання енергії, сформовані на основі бінарних оксидів перехідних металів і нанопористого вуглецевого матеріалу .	21
1.1. Механізм накопичення заряду в електрохімічних пристроях.....	21
1.2. Кінетика та термодинаміка процесу накопичення заряду на межі розділу електрод / електроліт .....	24
1.3. Пристрої накопичення і зберігання енергії конденсаторного типу .....	29
1.4. Бінарні оксиди перехідних металів та пористий вуглецевий матеріал як електродні матеріали в пристроях накопичення і зберігання енергії.....	32
Розділ 2. Умови і режими модифікації бінарних оксидів перехідних металів, дослідження їх фізичних та електрохімічних властивостей.....	41
2.1. Гідротермальний та мікрохвильовий методи отримання $NiMoO_4$ .....	41
2.2. Ультразвукова та лазерна модифікація оксидів перехідних металів та їх композитів .....	42
2.3. Дослідження структури та морфології модифікованих бінарних оксидів перехідних металів .....	45
2.3.1. <i>X-променева дифрактометрія</i> .....	45
2.3.2. <i>Скануюча електронна мікроскопія</i> .....	48
2.3.3. <i>Низькотемпературна порометрія</i> .....	51
2.4. Вивчення оптичних властивостей оксидів перехідних металів .....	54
2.5. Дослідження електрохімічної поведінки бінарних оксидів перехідних металів з використанням двох та трьох електродних комірок.....	58
2.6. Електрохімічна імпедансна спектроскопія.....	63
Розділ 3. Структура та фізико-хімічні властивості молібдату нікелю .....	66

3.1. Модифікація кристалічної структури $\text{NiMoO}_4$ , отриманого гідротермальним способом, ультразвуком та лазерним опроміненням .....	66
3.2. Морфологія гідрату $\text{NiMoO}_4$ , модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням.....	69
3.3. Оптичні властивості гідрату $\text{NiMoO}_4$ , модифікованого лазерним опроміненням.....	74
3.4. Вплив ультразвуку та лазерного випромінювання на електричні властивості $\text{NiMoO}_4$ .....	79
3.5. Нанокристалічний $\text{NiMoO}_4$ , отриманий шляхом мікрохвильового опромінення .....	91
Розділ 4. Молібдат нікелю як електродний матеріал для електрохімічних пристроїв конденсаторного типу .....	98
4.1. Електрохімічна поведінка нанокристалічного $\text{NiMoO}_4$ отриманого гідротермальним способом та модифікованого ультразвуком .....	98
4.2. Вплив часу та енергії лазерного опромінення на ємнісні характеристики молібдату нікелю.....	108
4.3. Електрохімічна поведінка нанокристалічного $\text{NiMoO}_4$ отриманого мікрохвильовим способом.....	114
4.4. Енергетичні параметри гібридних електрохімічних систем на основі $\text{NiMoO}_4$ .....	119
ВИСНОВКИ.....	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	129
ДОДАТКИ.....	147

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПЕШ – подвійний електричний шар

ЕК – електрохімічний конденсатор

ВПГ – внутрішня площа Гельмгольца

ЗПГ – зовнішня площа Гельмгольца

ПЕК – псевдоконденсатор

ГК – гібридний конденсатор

ПВМ – пористий вуглецевий матеріал

БОПМ – бінарні оксиди перехідних металів

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ВЕТ – Brunauer-Emmett-Teller (метод Брунауера-Еммета-Теллера)

ВЈН – Barrett-Joyner-Halenda (метод Баррета-Джойнера-Халенда)

DFT – теорія функціоналу густини

ІЧ – інфрачервона

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ГЗР – гальваностатичний заряд / розряд

ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія

ЕЕС – еквівалентна електрична схема

ОКР - область когерентного розсіювання

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Відновлювані джерела енергії стають все більш життєво важливими для довгострокового розвитку, насамперед через зниження викидів парникових газів. Проте, незважаючи на численні переваги, продуктивність відновлюваних джерел енергії залежить від погоди та часу доби. Тому в цьому контексті суперконденсатори поряд з іншими електрохімічними пристроями накопичення енергії відіграють вирішальну роль у забезпеченні стабільного енергопостачання. Суперконденсатори визнані перспективними для зберігання енергії завдяки їхній високій питомій потужності, швидкому заряду та розряду, практично постійній кулонівській ефективності при тривалому терміні служби.

Є три основні типи суперконденсаторів: електрохімічні суперконденсатори з подвійним електричним шаром (ПЕШ), псевдоконденсатори та гібридні суперконденсатори. Електродами в конденсаторах з ПЕШ зазвичай виступають вуглецеві матеріали з великою площею поверхні, а саме: активований вуглецевий матеріал, вуглецеве волокно, графен, вуглецеві нанотрубки, аерогелі тощо. Псевдоконденсатори використовують електроди на основі матеріалів, які дають змогу ініціювати швидкі окисно-відновні реакції, зокрема це оксиди металів або провідні полімери, де енергія накопичується за допомогою оборотних фарадеївських реакцій, які відбуваються на межі розділу електрод / електроліт. Гібридний суперконденсатор поєднує в собі переваги конденсатора з ПЕШ і псевдоконденсатора, забезпечуючи при цьому вищу густину енергії та потужності. При електрохімічному процесі в гібридному конденсаторі електрод батарейного типу накопичує енергію внаслідок окисно-відновних процесів на поверхні та інтеркаляції / деінтеркаляції іонів електроліту у структурі матеріалу, тоді як електрод з ПЕШ – за допомогою поверхневої електросорбції іонів.

Однак гібридні суперконденсатори все ще перебувають на ранніх стадіях розвитку, і існують проблеми, які необхідно вирішити, перш ніж вони зможуть



знайти широке застосування. Серед них – оптимізація матеріалів електродів, підвищення енергоефективності пристрою та зниження собівартості виробництва. Шляхом підбору оптимальних методик отримання та модифікації наноструктурних матеріалів можна збільшити густину енергії та потужність пристроїв накопичення та зберігання енергії. Перспективними матеріалами для електродів ГК є бінарні оксиди перехідних металів (БОПМ), які володіють унікальними фізико-хімічними властивостями та представляють значний інтерес для науково-технічних розробок. Завдяки синергетичному ефекту між катіонами перехідних металів та низькій енергії активації БОПМ здатні досягати вищої питомої ємності та електропровідності в порівнянні з оксидами перехідних металів. Серед різноманітних бінарних оксидів перехідних металів потенційними кандидатами на застосування в гібридних суперконденсаторах є молібдат нікелю ( $\text{NiMoO}_4$ ). Нанокристалічний  $\text{NiMoO}_4$  у формі гідрату, кристалічна структура якого побудована з  $\text{NiO}_6$  і  $\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})$  октаедрів, з'єднаних  $\text{MoO}_4$  тетраедрами та ґраткової води, формує систему з відкритими каналами, має електропровідність порядку  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  См/м та високу окисно-відновну активність. Однак для збільшення ємнісних характеристик молібдатів нікелю необхідно покращити кінетику транспорту іонів та електронів у структурі електродів і на межі розділу електрод / електроліт. Також одним із факторів збільшення площі поверхні, покращення хімічної реакційної здатності електрода та адсорбції активних частинок і відповідно підвищення продуктивності пристроїв є дефектна структура електродних матеріалів. Проте традиційні технології отримання наноматеріалів з наперед заданими структурними властивостями потребують високих температур та є енергозатратними. Тому встановлення умов отримання та модифікації  $\text{NiMoO}_4$  як електродного матеріалу в гібридних конденсаторах, дослідження його структурно-морфологічних, оптичних, електрофізичних та електрохімічних властивостей є важливим науковим завданням, на вирішення якого спрямована ця робота.

**Мета дисертаційного дослідження** – з'ясувати умови гідротермального та мікрохвильового синтезу молібдату нікелю; вивчити вплив лазерного опромінення та ультразвукового диспергування на фізико-хімічні властивості матеріалу; дослідити перспективи застосування  $\text{NiMoO}_4$  як електродного матеріалу в гібридних електрохімічних системах.

У відповідності до поставленої мети сформульовано такі **завдання** дослідження:

- 1) синтезувати молібдат нікелю гідротермальним та мікрохвильовим способами;
- 2) дослідити особливості кристалічної структури, морфології поверхні, оптичні, електрофізичні та електрохімічні властивості отриманих матеріалів;
- 3) з'ясувати зміни фізико-хімічних властивостей молібдатів нікелю після лазерного опромінення та ультразвукового диспергування;
- 4) виготовити гібридні конденсатори на основі досліджуваних матеріалів та виявити їх експлуатаційні параметри.

**Об'єкт дослідження** – молібдат нікелю, модифікований лазерним опроміненням та ультразвуком як електродний матеріал в гібридних суперконденсаторах.

**Предмет дослідження** – взаємозв'язок між умовами синтезу, модифікацією та фізико-хімічними властивостями молібдату нікелю і механізмами накопичення заряду електрохімічними пристроями на його основі.

**Методи дослідження:** X-променева дифрактометрія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, скануюча електронна мікроскопія, Раман та ІЧ спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне зарядне / розрядне тестування, імпедансна спектроскопія, засоби для математичної обробки експериментальних даних.

**Наукова новизна** дисертаційного дослідження:

1) запропоновано молібдат нікелю, модифікований ультразвуком та лазерним опроміненням як катодний матеріал в гібридних електрохімічних системах;

2) досліджено ефективність тривалого ультразвукового диспергування (протягом 15, 60 і 90 хв) нанокристалічного гідрату молібдату нікелю, отриманого гідротермальним методом, для покращення електрохімічних властивостей матеріалу;

3) проаналізовано появу двох катодних піків на циклічних вольтамперограмах та представлено заряд / розрядний механізм електрода на основі гідрату  $\text{NiMoO}_4$ ;

4) виявлено взаємозв'язок між ємнісними характеристиками  $\text{NiMoO}_4$  та умовами і режимами лазерного опромінення;

5) здійснено порівняльний аналіз питомих енергетичних характеристик гібридних систем та з'ясовано, що найвищими значеннями питомих ємності та енергії володіє гібридний конденсатор, у якому один з електродів сформований на основі модифікованого лазерним опроміненням молібдату нікелю. Кулонівська ефективність для такої гібридної системи досягає 95 % при довготривалому циклюванні, що є перспективним для подальшого практичного застосування таких модифікованих матеріалів.

**Практичне значення дослідження** полягає в тому, що в роботі запропоновано нові матеріали, модифіковані лазерним опроміненням та ультразвуком, для використання як електродів у пристроях накопичення і зберігання електричної енергії. Сформовані макети гібридних конденсаторів на основі отриманих матеріалів, які за своїми питомими ємнісними і енергетичними параметрами та функціональними характеристиками не поступаються світовим аналогам.

**Особистий внесок здобувача** полягає у плануванні та реалізації методів отримання [123] та модифікації нанокристалічного молібдату нікелю [104, 105]; аналізі результатів X-променевої дифрактометрії та низькотемпературної адсорбційної порометрії [104, 105, 123], проведенні та інтерпретації результатів

температурних залежностей електропровідності, потенціодинамічних та гальваностатичних досліджень, імпедансної спектроскопії [104, 105, 123, 135]; написанні та оформленні публікацій [43, 141, 147, 148].

**Апробація матеріалів дисертації.** Представлені в дисертаційній роботі матеріали оприлюднені на конференціях: Лашкарьовські читання (4-5 квітня, 2023); International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (25-27 August, 2022); XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films And Nanosystems (11-16 October, 2021); XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films And Nanosystems (20-25 May, 2019); XIII Rzeszowska konferencja mlodych fizykow (7-8.06, 2018).

**Публікації.** Матеріали дисертаційної роботи викладені в 13 наукових публікаціях, зокрема: 8 статтях у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus; 4 тезах міжнародних конференцій та 1 всеукраїнській конференції.

**Структура та обсяг дисертації.** Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 149 сторінках, містить 72 рисунки, 7 таблиць і 148 бібліографічних посилань.

## **Розділ 1. Пристрої накопичення і зберігання енергії, сформовані на основі бінарних оксидів перехідних металів і нанопористого вуглецевого матеріалу**

### **1.1. Механізм накопичення заряду в електрохімічних пристроях**

Пошук та дослідження нових ефективних матеріалів для пристроїв накопичення та зберігання енергії зумовлені зростаючою потребою в заміні традиційних джерел енергії на пристрої, в яких використовують заряд / розряд подвійного електричного шару (ПЕШ) та швидкі оборотні редокс реакції. Багато досліджень присвячено розробці сонячних елементів, які могли б значно знизити собівартість виробництва сучасних фотоелектричних пристроїв (переважно на основі кремнію), зберігаючи при цьому достатню ефективність і стабільність. Також перспективними були б пристрої, здатні виробляти водень шляхом розщеплення води сонячним світлом. Але навіть якщо буде досягнуто виробництва величезних об'ємів екологічно чистої енергії, чи то у вигляді електрики, чи то водню, все одно необхідно зберігати і транспортувати цю енергію для задоволення потреб суспільства. Паливні елементи та пристрої для зберігання енергії з високою потужністю і тривалим терміном служби, такі як літій-іонні акумулятори та суперконденсатори, можуть забезпечувати вищеперелічені потреби [1-3].

Закон збереження і перетворення енергії є універсальним, тобто енергію не можна ані створити, ані знищити, вона може бути перетворена тільки з однієї форми в іншу. Також можливо зберігати енергію у відповідній формі з мінімальними втратами [4]. Існують два типи зберігання енергії: термічний та електричний. Зберігання теплової енергії здійснюється за допомогою внутрішніх властивостей, пов'язаних з прихованим теплом різних матеріалів, у той час як електрична енергія є найбільш ресурсною формою енергії. Залежно від механізму накопичення електричного заряду зберігання електричної енергії можна поділити на:

- зберігання за допомогою електростатики (конденсатори);
- зберігання за допомогою хімічних реакцій (батареї та паливні елементи);
- електрохімічне зберігання (суперконденсатори).

Базова структура електрохімічних пристроїв представлена на рис. 1.1. Вона складається з наночастинок електроактивного електродного матеріалу, протиелектрода та іонного рідкого або твердого електроліту [6]. В електродному матеріалі реалізуються основні етапи функціонування пристрою, наприклад, перетворення сонячного світла в електрику або накопичення енергії. Зазвичай при виконанні таких функцій матеріал зазнає значних змін у концентрації деяких видів, електронів, іонів, з подальшою зміною електрохімічного потенціалу.

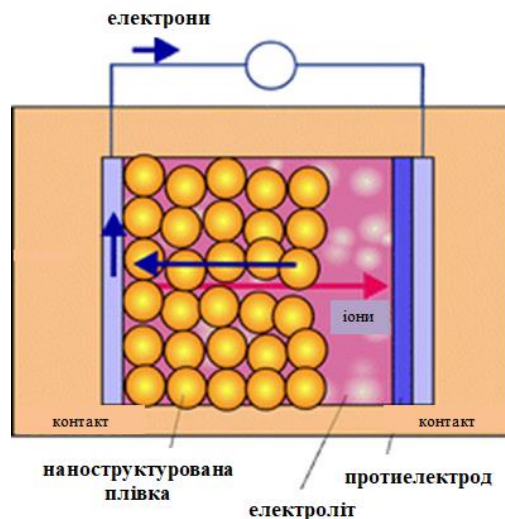


Рис. 1.1. Схема електрохімічного пристрою, утвореного наноструктурованою плівкою і протиелектродом, поміщеними в електроліт [5].

Хронологічний розвиток пристроїв зберігання енергії починається від акумуляторів, конденсаторів і до суперконденсаторів. Порівняння продуктивності різних накопичувачів енергії представлено на діаграмі Рагоне (рис. 1.2). По осі X відкладається питома енергія у Вт·год/кг по осі Y – питома потужність у Вт/кг пристроїв накопичення та зберігання енергії [6]. Акумулятори мають велику густину енергії, але потребують більше часу для процесу заряджання внаслідок проходження відповідних хімічних реакцій.

Конденсатори заряджаються набагато швидше, але величина збереженого заряду менша [8, 9]. Суперконденсатори – це високоенергетичні електрохімічні конденсатори з набагато вищою ємністю, ніж звичайні конденсатори такого ж розміру. Вони є цінною альтернативою звичайним системам зберігання енергії, оскільки пропонують високу питому потужність. У порівнянні з акумулятором, зберігання енергії в якому відбувається за допомогою електрохімічних реакцій, суперконденсатор зберігає енергію в електростатичному полі шляхом заряду / розряду ПЕШ. Кількість циклів заряджання та розряджання суперконденсатора є набагато більшою ( $\sim 10^6$ ), ніж в акумуляторів. Сьогодні час на ринку доступні суперконденсатори ємністю в тисячі фарад, але з обмеженою напругою до 3 В. Серед інших переваг ЕК можна назвати високу ефективність, можливість заряджати і розряджати без шкоди для продуктивності й терміну служби [10, 11]. Крім того, вони можуть працювати при низьких температурах. Однак одним з недоліків суперконденсаторів є те, що їхня густина енергії значно нижча, ніж в акумуляторів [12, 13]. Тому більшість сучасних електрохімічних досліджень спрямовані на пошук нових електродних матеріалів з більшою питомою площею поверхні, рівномірною пористою структурою та економічною ефективністю.

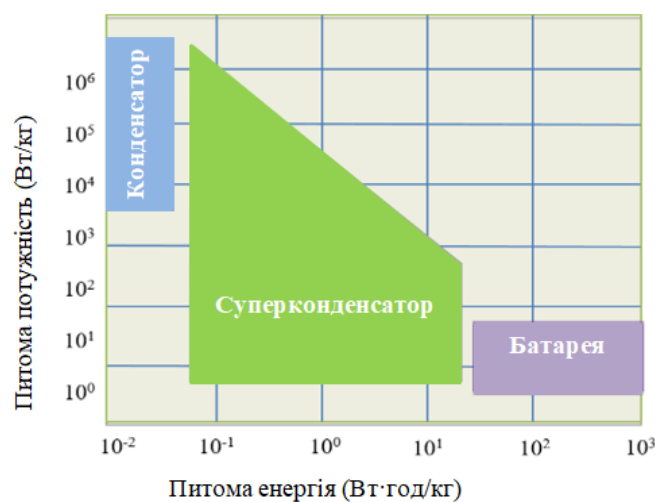


Рис. 1.2. Діаграма Рагоне: питома потужність у порівнянні з питомою енергією для різних систем зберігання електроенергії [7].

## 1.2. Кінетика та термодинаміка процесу накопичення заряду на межі розділу електрод / електроліт

Проведено порівняння механізмів накопичення заряду суперконденсаторами з процесами зберігання заряду в акумуляторах і пристроях з інтеркаляційною псевдоємністю поведінкою, а також розглянуто моделі формування подвійного електричного шару на межі розділу електрод / електроліт.

Ємність акумуляторів в основному залежить від інтеркаляції / деінтеркаляції катіонів ( $H^+$  або  $Li^+$ ) у внутрішню структуру електродних матеріалів у поєднанні з окисно-відновними реакціями за участю іонів металу (рис. 1.3 а) [14].

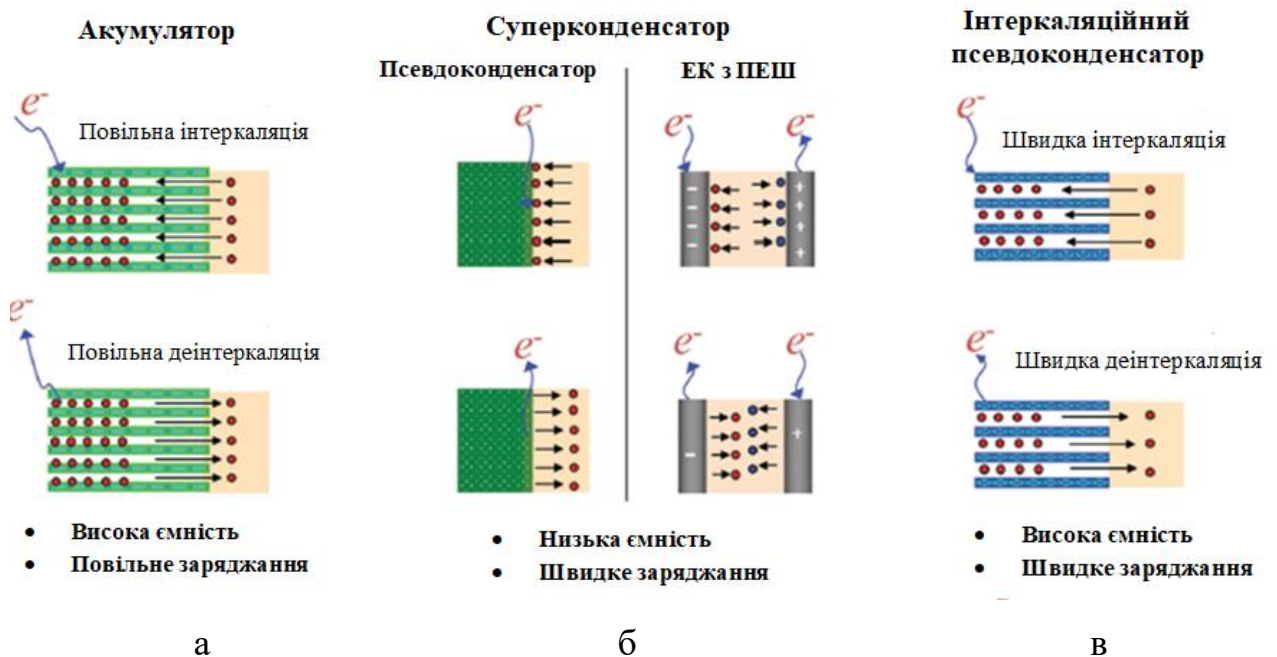


Рис. 1.3. Схематичне зображення різних механізмів накопичення заряду: (а) механізм накопичення заряду акумулятором; (б) механізм накопичення заряду суперконденсатором; (в) механізм накопичення заряду інтеркаляційним псевдоконденсатором [15].

Ємність суперконденсаторів виникає внаслідок електрохімічної адсорбції / десорбції катіонів та аніонів на межі розділу електрод / електроліт, тобто



утворення ПЕШ (рис. 1.3 б), а також за рахунок поверхневих окисно-відновних реакцій, тобто псевдоємнісна поведінка (рис. 1.3 в) [16-19]. Варто зазначити, що основна відмінність між акумуляторами та суперконденсаторами з псевдоємнісною поведінкою полягає в тому, що в першому випадку редокс-реакція обмежена дифузією катіонів у кристалічній структурі активного матеріалу, тоді як у другому – не контролюється процесом дифузії.

Інтеркаляційна псевдоємність виникає внаслідок інтеркаляції / деінтеркаляції катіонів (наприклад,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{H}^+$ ) в об'єм активних матеріалів, але не обмежується дифузією катіонів в кристалічній структурі цих матеріалів (рис. 1.3 в) [20]. У катіонно-інтеркаляційній псевдоємності перевага акумуляторів (тобто зберігання заряду в основній масі електродного матеріалу) поєднується з перевагою суперконденсаторів (тобто зберігання заряду без контролю дифузії).

Протягом багатьох років розроблялися різні моделі для детального розуміння електричних процесів, що відбуваються на межі розділу між твердим провідником і електролітом [17]. Гельмгольц був першим, хто ввів поняття подвійного електричного шару на межі електрод / електроліт у 1853 році. Метали є хорошими провідниками, всередині металевого електроду в стані рівноваги відсутнє електричне поле. Гельмгольц припустив, що всі заряди в металевому провіднику залишаються на його поверхні, аналогічно як і протилежний заряд у розчині електроліту для електронейтральності. Таким чином, на межі розділу електрод / електроліт утворюються два шари зарядів, що мають протилежну полярність і розділені невеликою відстанню (порядку декількох ангстрем) (рис.1.4 а).

На межі розділу електрод / електроліт утворюється ПЕШ, який і є конденсатором. Диференціальна ємність цього конденсатора визначається таким рівнянням 1.1:

$$C_H = \frac{\partial \sigma}{\partial \psi} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d}, \text{ де } \sigma = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} \psi \quad (1.1),$$

де:

$C_H$  - диференціальна ємність на одиницю площі на межі розділу фаз;

$\sigma$  - поверхнева густина заряду;

$\psi$  - падіння напруги на подвійному шарі;

$\varepsilon$  - діелектрична проникність середовища;

$\varepsilon_0$  - діелектрична проникність вільного простору;

$d$  - відстань між двома шарами.

Оскільки модель Гельмгольца передбачала сталу диференціальну ємність на межі розділу фаз, яка для реальних систем є потенціально залежною, то була запропонована ідея дифузного шару (модель Гуї-Чепмена, рис. 1.4 б).

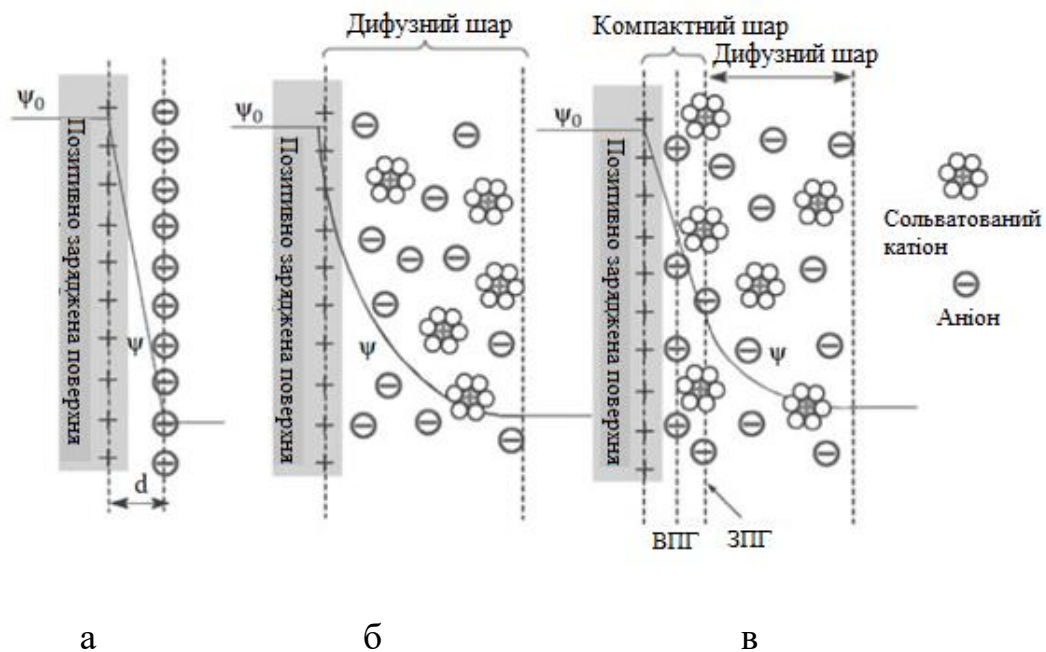


Рис. 1.4. Моделі подвійного електричного шару на позитивно зарядженій поверхні: (а) модель Гельмгольца; (б) модель Гуї-Чепмена; (в) модель Штерна.  $d$  – відстань між двома шарами, що описується моделлю Гельмгольца.  $\psi_0$  і  $\psi$  - потенціали на поверхні електрода і на межі поділу фаз електрод / електрод, відповідно [21].

Дифузний шар зарядів формується на електролітичній стороні межі розділу фаз, і константа  $d$  в моделі Гельмгольца повинна бути замінена на середнє розділення іонів в дифузному шарі. Вчені зробили висновок, що

ємність залежить від прикладеного потенціалу на електроді, оскільки дифузний шар стає компактним при збільшенні прикладеного потенціалу. Аналогічно, при збільшенні концентрації розчину електроліту дифузний шар стає щільнішим, і диференціальна ємність на межі поділу електрод / електроліт збільшується. Математичне формулювання диференціальної ємності за цією моделлю використовує рівняння Пуассона та рівняння Больцмана. Рівняння Пуассона пояснює, як заряд в одиниці об'єму залежить від зміни електродного потенціалу з відстанню від поверхні електрода, а рівняння Больцмана дає розподіл іонів електроліту через їх тепловий рух. Згідно з моделлю Гуї-Чепмена, диференціальна ємність на межі розділу фаз описується таким рівнянням 1.2:

$$C_G = \frac{d\sigma^M}{d\psi_0} = \left( \frac{2z^2 e^2 \varepsilon \varepsilon_0 n^0}{kT} \right)^{1/2} \cos\left( \frac{ze\Phi_0}{2kT} \right) = \kappa \varepsilon \varepsilon_0 \cos\left( \frac{ze\Phi_0}{2kT} \right) \quad (1.2),$$

де:

$$\kappa = \frac{1}{\text{товщина дифузійного шару}} = \left( \frac{2n^0 z^2 e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \right)^{1/2}$$

$\sigma^M$  - поверхнева густина заряду на металевій стороні;

$\psi_0$  - потенціал на поверхні електрода;

$z$  - величина заряду іона;

$e$  - електронний заряд;

$n^0$  - концентрація кожного іона в розчині;

$k$  - стала Больцмана;

$T$  - абсолютна температура.

Слабкою стороною цієї моделі є те, що в ній іони розглядаються як точкові заряди. Через це іони можуть наближатися до поверхні як завгодно близько, і ємність може нескінченно зростати зі збільшенням потенціалу згідно з цією моделлю, що є неможливим для реальних систем [17, 22, 23].

Штерн модифікував модель Гуї-Чепмена, включивши до неї компактний і дифузний шари. Він припустив, що іони мають скінченний розмір і можуть

наближатися до поверхні на відстань, що не перевищує їхнього іонного радіуса. Максимальне наближення іона до поверхні електрода також залежить від сольватації іона в розчиннику, через що радіус іона збільшується. Площина, утворена розташуванням центрів специфічно адсорбованих іонів, називається внутрішньою площиною Гельмгольца (ВПГ) (рис. 1.4 в). Сольватовані іони можуть наближатися до поверхні електрода лише до ВПГ. Площина, утворена центрами сольватованих іонів, називається зовнішньою площиною Гельмгольца (ЗПГ). Взаємодія сольватованих іонів з електродом може відбуватися лише за допомогою далекодіючих електростатичних сил і не залежить від хімічних властивостей іонів; ці іони називаються неспецифічно адсорбованими іонами. Ця модель є комбінацією моделі Гельмгольца і моделі Гуї-Чепмена. Диференціальна ємність за цією моделлю описується таким рівнянням 1.3:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{d}{\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{1}{\left(2\varepsilon\varepsilon_0 z^2 e^2 n^0 / kT\right)^{1/2} \cos(ze\Phi_2 / 2kT)} \quad (1.3),$$

де:

$d$  - відстань між поверхнею електрода та ЗПГ;

$\Phi_2$  - потенціал ЗПГ.

Це рівняння також можна записати як два послідовно з'єднані конденсатори (рівняння 1.4):

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (1.4)$$

Бокріс, Деванатан та Мюллер запропонували модель подвійного електричного шару в 1963 році, в якій врахували вплив розчинника при формуванні ПЕШ. Вони припустили, що перший шар води, присутній на поверхні електрода в межах внутрішньої площини Гельмгольца, має діелектричну проникність 6. Диполі молекул води в цьому шарі вирівняні у фіксованому напрямку завдяки заряду на поверхні електрода. Деякі молекули

води можуть бути витіснені специфічно адсорбованими іонами. У другому шарі молекул води диполі не мають фіксованого напрямку і мають діелектричну проникність 32 (рис. 1.5) [24].

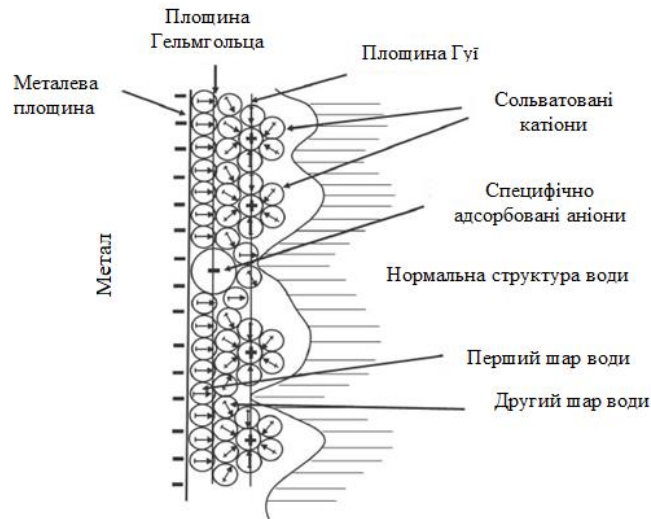


Рис. 1.5. Модель ПЕШ Бокріса-Деванатана-Мюллера [24].

Таким чином, подвійний електричний шар є різновидом фізичної адсорбції, спонтанним процесом на межі розділу електрод / електроліт під дією електричного поля та може бути основним механізмом накопичення заряду для електродних матеріалів, занурених у розчин електроліту [25].

### 1.3. Пристрої накопичення і зберігання енергії конденсаторного типу

Суперконденсатори можна розділити на три категорії залежно від механізму накопичення заряду на межі розділу електрод / електроліт: електрохімічні конденсатори з ПЕШ, псевдоконденсатори (ПЕК) та гібридні конденсатори (ГК). У випадку ЕК на межі розділу електрод / електроліт утворюється подвійний електричний шар зарядів завдяки електростатично оборотній адсорбції іонів електроліту на поверхні електрода та встановленні єдиного хімічного потенціалу для системи електрод / електроліт. Електродами, як правило, є пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) з великою питомою площею поверхні та мезопористою структурою [26, 27]. У цьому типі механізму

накопичення заряду не відбувається хімічної реакції між електродом і електролітом. Струм протікає завдяки утворенню і деформації ПЕШ, а тому процес є оборотним і можливі мільйони циклів заряду / розряду, що призводить до тривалого терміну служби таких суперконденсаторів.

Псевдоконденсатори зберігають електричну енергію завдяки додатковому фарадеївському переносу заряду між електродом та електролітом. Матеріали електродів для псевдоконденсаторів включають оксиди перехідних металів ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  або  $\text{NiO}$ ) і провідні полімери (поліанілін або поліпірол) [28, 29]. Ці матеріали накопичують енергію за допомогою процесів окислення / відновлення, електросорбції або допування / дедопування. Псевдоконденсатор можна вважати додатковою формою ЕК, оскільки він не є суто електростатичним, але демонструє подібні електрохімічні профілі. Поверхнева або приповерхнева зарядова взаємодія призводить до швидкої поверхневої окисно-відновної реакції [30], як результат, псевдоємнісні електроди мають майже прямокутні циклічні вольтамперограми і майже лінійні криві заряду / розряду [31]. Завдяки тому, що електрохімічний процес відбувається поблизу поверхні, лише тонкий шар електродного матеріалу є активним до редокс-реакцій і бере участь у механізмі накопичення заряду, питома ємність псевдоконденсаторів є у 10-100 разів вища, ніж у електрохімічних конденсаторів з ПЕШ. Однак псевдоконденсатори зазвичай мають нижчу густину потужності та менший термін служби, ніж ЕК [32].

Гібридні конденсатори є привабливим підходом до досягнення як вищої густини енергії, так і значної потужності. Особливістю типових гібридних конденсаторів є механізми зберігання енергії, які поєднують як переваги фарадеївських, так і ємнісних процесів [33, 34]. Процеси накопичення заряду в ГК, які відносяться до ємнісних, включають адсорбцію та десорбцію іонів на межі розділу електрод / електроліт, оборотні поверхневі окисно-відновні реакції та поверхневе покриття металевих наночастинок. Фарадеївська поведінка включає оборотну іонну інтеркаляцію, легування гетероатомами, оборотні реакції по всьому об'єму електродних матеріалів.

Загалом гібридні електрохімічні конденсатори можна поділити на три категорії за типом електродних матеріалів: вуглецеві матеріали, псевдоємнісні оксидні електроди та електроди батареїного типу (рис. 1.6).

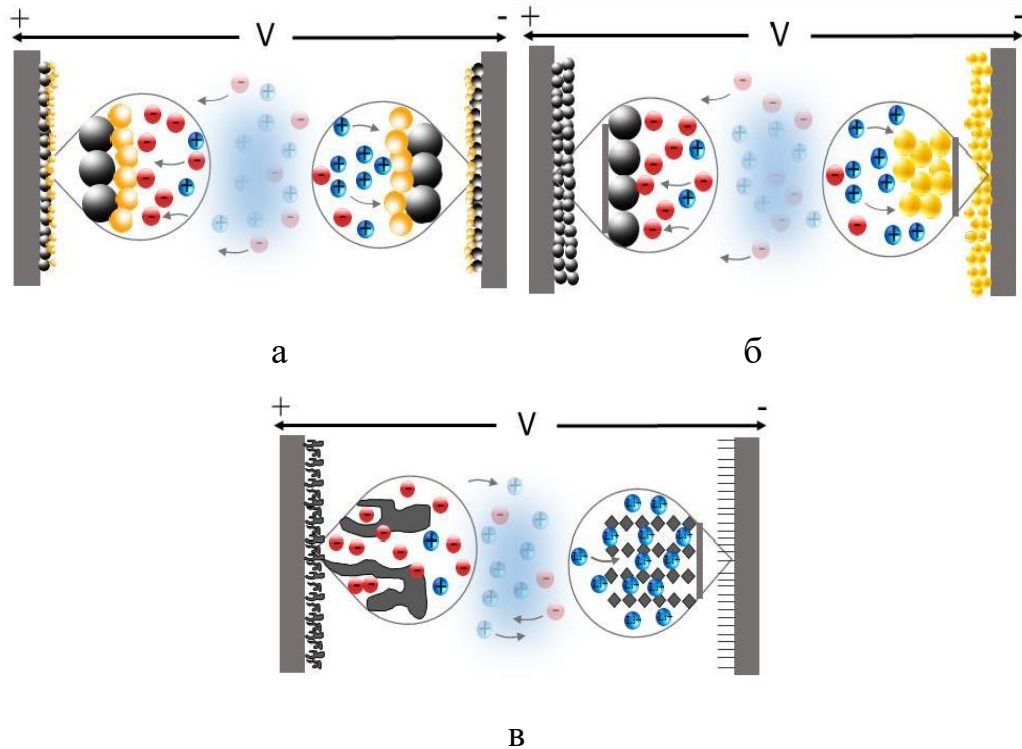


Рис. 1.6. Схематична ілюстрація різних механізмів накопичення заряду в гібридних конденсаторних системах: (а) вуглецеві архітектури, (б) псевдоємнісні оксидні системи, (в) гібридні системи, які виготовляються з використанням електродів з ПЕШ та електродів батареїного типу [35].

Перша категорія – це всі гібридні конденсатори на основі вуглецевих матеріалів. Оптимізована конструкція комірок для гібридних конденсаторів з вуглецевою архітектурою, як правило, базується на попередньо підготовлених електродах за допомогою процедури хімічної прелітації [36]. Друга категорія описує пристрої, в яких один електрод виготовлений з використанням псевдоємнісних електродних матеріалів, а інший – з матеріалів на основі вуглецю [37]. Третя – це загальний термін для пристроїв, що поєднують матеріали батареїного типу і матеріали на основі вуглецю [38].

З точки зору конфігурації, ГК також можна розділити на симетричні та асиметричні пристрої, залежно від того, чи є матеріали обох електродів

ідентичними по суті. Завдяки оптимальній конструкції гібридної комірки, яка полягає в раціональному виготовленні позитивного і негативного електродів (рис. 1.7), робочий діапазон напруги ГК може бути значно розширений, щоб задовольнити вимоги промислового застосування.

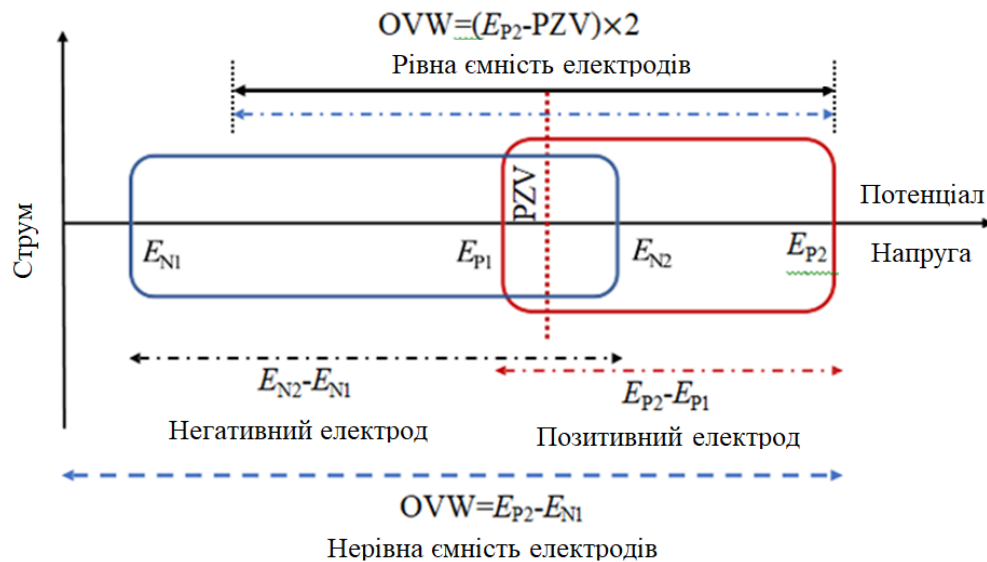


Рис. 1.7. Схематичне зображення робочих потенціалів позитивного і негативного електродів гібридної системи.  $E_{P2}$  і  $E_{P1}$  відповідають верхній та нижній межі потенціалу позитивного електроду;  $E_{N2}$  і  $E_{N1}$  – верхня і нижня межі потенціалу негативного електроду [39].

#### 1.4. Бінарні оксиди перехідних металів та пористий вуглецевий матеріал як електродні матеріали в пристроях накопичення і зберігання енергії

Для виготовлення суперконденсаторів використовують переважно два типи матеріалів: матеріали на основі вуглецю та матеріали на основі оксидів перехідних металів. Інші категорії матеріалів для суперконденсаторів – це композити, отримані шляхом поєднання двох або більше складових чи наноматеріалів. Прикладом може бути композит, утворений шляхом змішування вуглецевого матеріалу з провідним полімером або оксидами



металів. Таке поєднання наноматеріалів дозволяє суттєво збільшити питому площу поверхні та покращити ємнісні характеристики композиту.

Вуглецеві матеріали широко використовуються в електрохімічних конденсаторах з ПЕШ завдяки своїй низькій вартості, високій провідності та циклічній стабільності. Фулерени, вуглецеві нанотрубки, графен і активований вуглець є добре відомими матеріалами, які застосовуються в пристроях зберігання та перетворення енергії, в біомедичних технологіях, сенсорах та багатьох інших галузях [40-42]. ПВМ виготовляють шляхом піролізу різних синтетичних джерел вуглецю та металоорганічних каркасів, а також природної біомаси або сільськогосподарських відходів, що містять целюлозу, геміцелюлозу і лігнін. З'ясовано, що в залежності від умов синтезу, методу підготовки та типу прекурсорів або джерел вуглецю, що використовуються, можна отримати пористі вуглецеві матеріали з різними розмірами пор [43]. Зокрема, до нанопористих вуглецевих матеріалів належать матеріали з розмірами пор до 100 нм, таким чином охоплюючи категорії мікропористих (пори 0,2-2 нм), мезопористих (пори 2-50 нм) і макропористих (пори 50-1000 нм) матеріалів [44]. Такі матеріали мають багато переваг над вуглецевими нанотрубками і графеном, оскільки розмір пор чітко визначений, а вуглецеві частинки, що містять пори, мають практично однаковий розмір, а отже, площа поверхні, функціональні групи і загальна структура наперед відомі [45].

Еволюція досліджень численних електродних матеріалів пройшла шлях від оксидів перехідних металів до бінарних оксидів перехідних металів. Заміщення катіонів перехідних металів, такими як нікель, кобальт та марганець, в оксидному каркасі ( $\text{MO}_2$ ) широко вивчалися для збільшення питомої ємності за рахунок підвищення електронної та іонної провідності [46-48]. Зокрема, в порівнянні з оксидами, молібдати металів ( $\text{AMoO}_4$ ;  $\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ , та ін.) демонструють покращені електрохімічні властивості. Унікальна роль  $\text{Co}$  полягає в запобіганні катіонного розупорядкування, володіючи при цьому відмінними каталітичними характеристиками [49];  $\text{Mn}$  підтримує композитну структуру [50], а окисно-відновна пара  $\text{Ni}$  сприяє досягненню високої ємності

[51]. Загалом оксиди перехідних металів здатні забезпечити суперконденсаторам не тільки значно більшу густину енергії порівняно зі звичайними вуглецевими матеріалами, але й кращу електрохімічну стабільність, ніж полімерні матеріали. Вони демонструють електрохімічні фарадеївські реакції між іонами електрода і матеріалом у межах відповідного потенціалу, а також накопичують енергію, як електростатичний вуглецевий матеріал. Водночас бінарні оксиди перехідних металів (БОПМ), такі як  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [52],  $\text{NiMoO}_4$  [53],  $\text{CoMoO}_4$  [54] і  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [55], використовують синергетичні ефекти двох оксидів металів для покращення електрохімічних характеристик завдяки розширенню потенціального вікна, підвищенню провідності і покращеній стабільності [56].

Серед цих біметалевих оксидних електродних матеріалів молібдат нікелю ( $\text{NiMoO}_4$ ) має окисно-відновну пару  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , високу теоретичну ємність, низьку токсичність і є економічно ефективним [57]. Завдяки високій провідності елемента Мо та високій електрохімічній активності іона Ні, матеріал  $\text{NiMoO}_4$  став ідеальним електродним матеріалом для суперконденсаторів [58-60]. Однак після багаторазових редокс-реакцій структура матеріалу  $\text{NiMoO}_4$  має тенденцію до руйнування, що призводить до поганої циклічної стабільності [61]. Тому слід застосовувати різноманітні стратегії, включаючи коригування та оптимізацію морфології, складу та структури матеріалу  $\text{NiMoO}_4$ . Дослідження показали, що інтеграція оксидів металів з вуглецевими матеріалами підвищує їхні питомі енергетичні характеристики. Вуглецеві сполуки зазвичай можуть забезпечити жорстку пористу структуру з більшою кількістю активних центрів, що є сприятливим для кінетики транспорту іонів, а також для формування подвійного електричного шару [62-66].

$\text{NiMoO}_4$  має декілька поліморф при атмосферному тиску, а саме  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$  (низькотемпературна фаза),  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  (високотемпературна фаза) та  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$  та  $\beta$  фази мають моноклінну кристалічну структуру з просторовою групою  $C2/m$ . Відмінністю між  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$  та  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  є

координація іонів Мо, яка є октаедричною в  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> (рис. 1.8 а) та тетраедричною в  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> (рис. 1.8 б). Обидві фази є оборотними, тобто  $\alpha$ -фаза при нагріванні до температури 650 °С може перетворюватися в  $\beta$ -фазу, а потім повертатися назад в  $\alpha$ -фазу при пониженні температури [67]. Як  $\alpha$ -, так і  $\beta$ -фази є напівпровідниками р-типу, але при температурі вище 450-650 °С вони стають напівпровідниками n-типу.  $\alpha$ -фаза має подвійно іонізовані вакансії, тоді як  $\beta$ -фаза – однократно іонізовані вакансії [68].

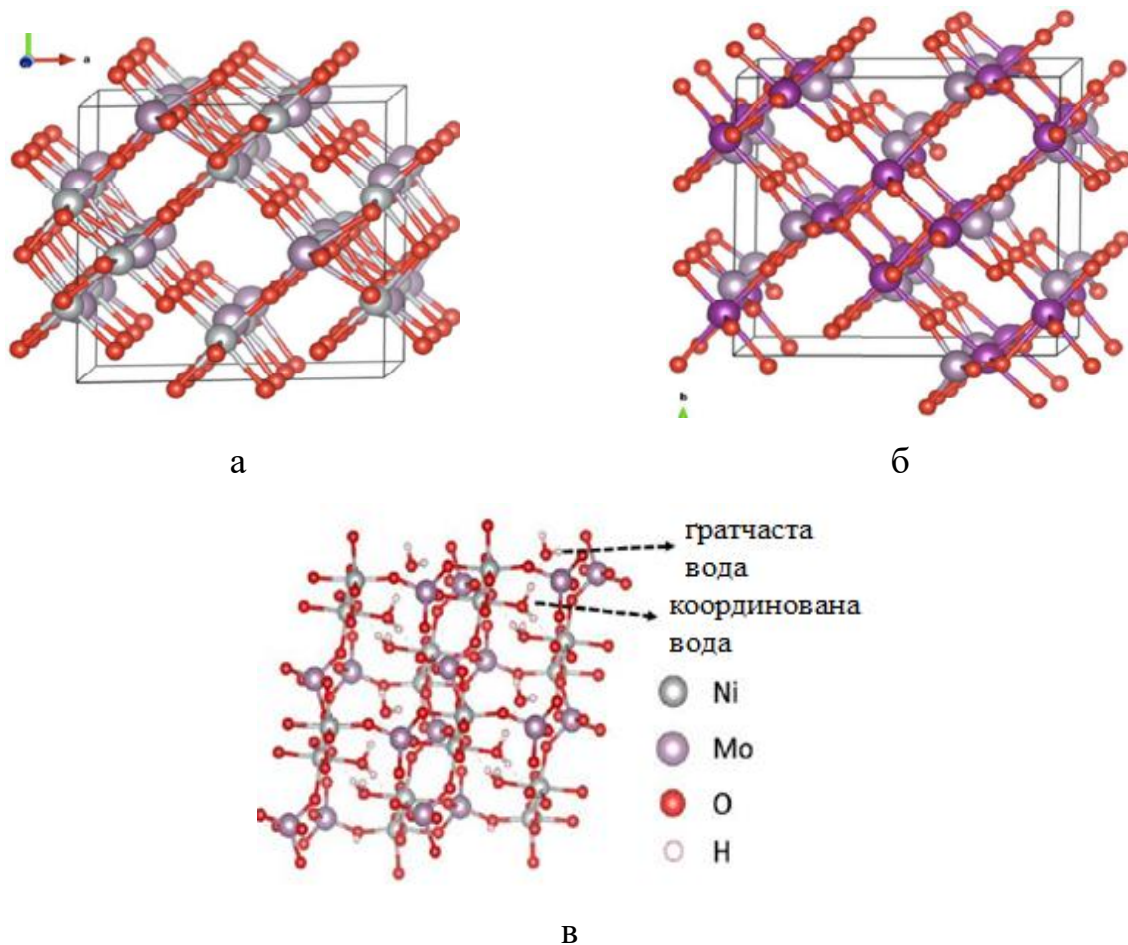


Рис. 1.8. Кристалічна структура (а)  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub>, (б)  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> [69] та (в) NiMoO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O [70].

Структура NiMoO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O складається з тетрамерного z-подібного блоку октаедрів Ni: двох NiO<sub>6</sub> і двох NiO<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>), що мають спільні ребра (рис. 1.8 в). Ці блоки з'єднані між собою тетраедрами MoO<sub>4</sub>, утворюючи мережеву структуру з відкритими каналами. Координована вода (O1w) NiO<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>) виступає в канал, а додаткова гратчаста вода (O2w) включена в нього. Ця

структура є ізоструктурною зі  $\text{Fe(III)AsO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  [71], а також  $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  [72].

Гідрат  $\text{NiMoO}_4$  демонструє два етапи дегідратації в діапазонах 70-270 °С та 270-430 °С (на рис. 1.9 при 350-540 і 540-700 К). Перший етап (видалення молекул води з ґратки) є оборотним, після якого структура гідрату залишається незмінною. Другий етап (видалення молекул координованої води) є необоротним і супроводжується екзотермічною реакцією при 693 К, яка зумовлює структурну трансформацію гідрату. Цей екзотермічний пік пов'язаний зі структурним перетворенням гідрату  $\text{NiMoO}_4$  в  $\beta\text{-NiMoO}_4$ .

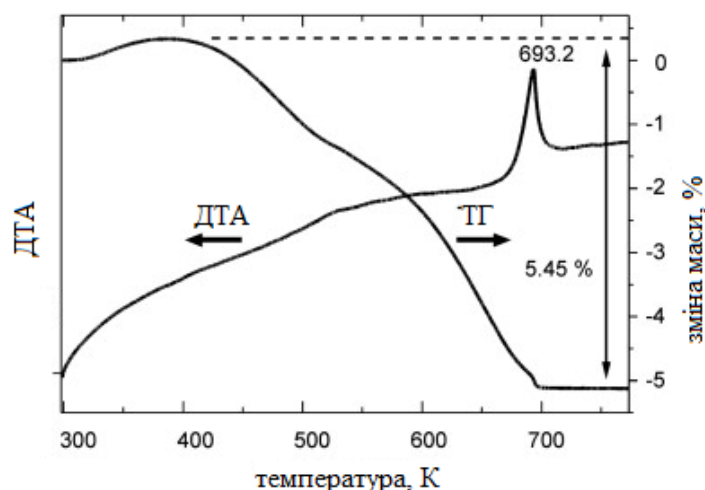


Рис. 1.9. Криві термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [73].

Основні методи синтезу, що використовуються для отримання оксидів перехідних металів, зокрема  $\text{NiMoO}_4$ , включають гідротермальний, хімічне осадження, мікрохвильовий метод, а також темплатний метод.

Гідротермальний синтез є одним із найпоширеніших підходів до отримання наночастинок завдяки: нанорозмірності синтезованих порошків, високій чистоті, хорошій дисперсії, однорідності, вузькому розподілу без агломерації частинок, кристалічній формі та наперед визначеним умовам синтезу. При гідротермальному процесі кристал росте внаслідок хімічних реакцій, що відбуваються за умов високої температури та тиску в герметичному реакторі із водою як розчинником. У гідротермальних умовах вода може

виступати як хімічний компонент і брати участь у реакціях. Контролюючи фізичні та хімічні фактори, можна досягти утворення та модифікацію наноструктурованого оксиду металу. Сьогодні гідротермальний метод успішно використовується для синтезу оксидів металу з різними наноструктурами, такими як нанодроти, нанострижні, наноквіти, наносфери, нанолисти, нанотрубки тощо. У роботі [74] гомогенні  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  нанострижневоподібні структуровані матеріали були синтезовані гідротермальним методом без відпалу (рис. 1.10). Завдяки своїй нанострижневій структурі вони мають велику площу поверхні та активні центри, що є оптимальним для взаємодії електронів та електроліту, що призводить до більш ефективного механізму накопичення заряду.

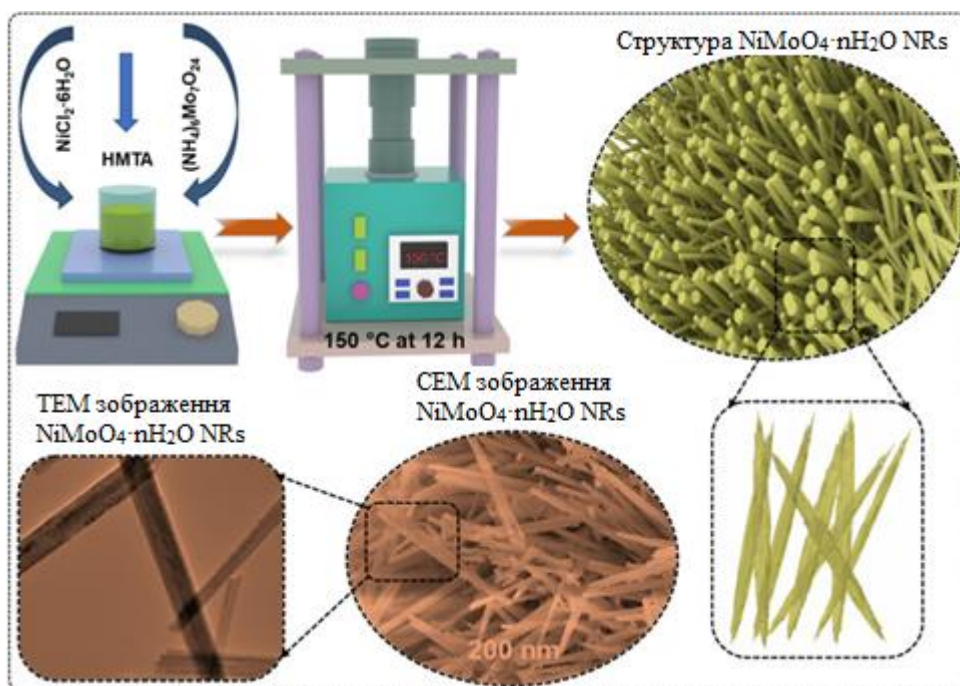


Рис. 1.10. Схематичне зображення процесу отримання  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  наноструктур [74].

У роботі [75] повідомляється про виготовлення нанопластівців  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  та масивів нанодротів  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  безпосередньо на нікелевій піні гідротермальним методом для застосування в суперконденсаторах. Електроди на основі нанопластівців  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  демонструють вищу питому поверхню та провідність і кращі показники цикльованості в порівнянні з нанодротами.

Одновимірні нанострижні  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  синтезовані гідротермальним методом та досліджені як потенційний електродний матеріал для суперконденсаторів у роботі [76]. Результати електрохімічних досліджень демонструють, що синтезовані одновимірні нанострижневі структури  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  можуть забезпечити питому ємність 1131 Ф/г при густині струму 1 А/г та 914 Ф/г при 10 А/г у 6 М водному розчині КОН. Більш того, спостерігається лише 6,2 % втрати максимальної ємності після 1000 безперервних циклів заряду / розряду при високій густині струму (10 А/г).

Техніка хімічного осадження також привертає значну увагу для синтезу наноструктурованих бінарних оксидів металів, оскільки вона пропонує керовану чистоту, склад, однорідність продуктів. Робота [77] демонструє простий і недорогий метод хімічного співосадження для виготовлення наностержнів  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Асиметричний суперконденсатор на основі  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в якості позитивного електрода і активованій вуглецевий матеріал в якості негативного електрода було зібрано в 2 М водному електроліті КОН. Електрохімічна комірка досягала питомої ємності 96,7 Ф/г і густина енергії 34,4 Вт год/кг в діапазоні потенціалів 0-1,6 В. У [78] представлено простий підхід до хімічного осадження для виготовлення унікальних наноструктур  $\text{MoNiO}_4$  у формі квітки на нікелевій підкладці (рис. 1.11). Електрохімічні дослідження показали, що електрод  $\text{MoNiO}_4$  досягає високої питомої ємності 1140 Ф/г при 2 А/г та циклічної стабільності.

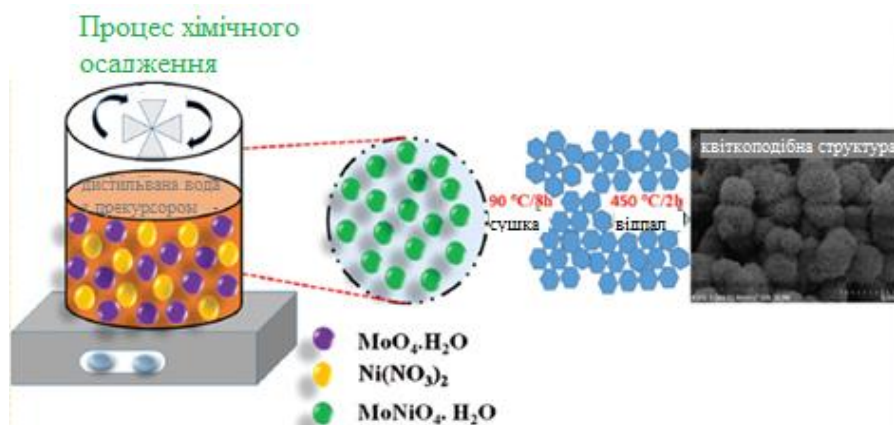


Рис. 1.11. Схематичне зображення синтезу квіткоподібної структури  $\text{MoNiO}_4$

[78].



Квіткоподібна структура  $\text{NiMoO}_4$  гідрату була отримана простим хімічним осадженням у присутності гексаметилентетраміну і використана як електродний матеріал для суперконденсаторів [79]. Приготований  $\text{NiMoO}_4$  гідрат демонструє високу питому ємність 145,8 мА год/г при густині струму 0,5 А/г і добре утримує ємність без зниження після 1000 циклів завдяки більшій кількості міжфазних контактів між іонами електроліту й активним матеріалом  $\text{NiMoO}_4$ .

Останнім часом метод синтезу бінарних оксидів перехідних металів для застосування в суперконденсаторах за допомогою мікрохвильової печі привернув велику увагу. У порівнянні з гідротермальним методом мікрохвильове нагрівання може скоротити час реакції, знизити собівартість виробництва та підвищити вихід продукту. Інвертований температурний градієнт відбувається під час мікрохвильового процесу, а швидке діелектричне нагрівання генерується всередині матеріалу через прикладене мікрохвильове випромінювання з частотою 0,3-2,45 ГГц. Мікрохвильовий синтез використовують для отримання оксидів металів з високооднорідними наноструктурами [80-82]. Нанокластери  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  з одновимірними нанострижнями були синтезовані за допомогою мікрохвильового методу в роботі [83]. Нанокластери  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  мають однорідний розмір - 3 мкм і складаються з наностержнів  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  довжиною близько 1 мкм і діаметром 100 нм та демонструють питому ємність 680 Ф/г при густині струму 1 А/г і хорошу оборотність з ефективністю циклювання 98% після 1000 циклів. У [84] синтезували нанострижні  $\text{NiMoO}_4$  за допомогою простої одноступеневої техніки мікрохвильового спалювання. Цей електродний матеріал мав високу питому ємність 450 Ф/г (при струмі 2 мА/см<sup>2</sup>) і хорошу стабільність з 94% ефективністю циклювання після 1000 циклів. Авторами [63] розроблено простий, екологічно-чистий мікрохвильовий сольвотермальний метод синтезу нанокompозиту  $\text{NiMoO}_4\text{-rGO}$ . Як активний матеріал для суперконденсаторів у лужному електроліті, композит  $\text{NiMoO}_4\text{-rGO}$  демонструє вищу питому ємність (1274 Ф/г при 1 А/г), нижчий опір і кращу циклічну стабільність (81,1%

збереження питомої ємності після 1000 циклів), ніж чистий  $\text{NiMoO}_4$  у триелектродній системі. Покращені електрохімічні характеристики композиту в основному пояснюються мезопористими нанострижнями  $\text{NiMoO}_4$  з високою питомою поверхнею, а також зв'язком з провідним rGO. Нанокластери  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , отримані за допомогою мікрохвильового синтезу, є гарними кандидатами для високоефективного зберігання енергії, оскільки підготовлений електрод демонстрував питому ємність 680 Ф/г при густині струму 1 А/г і хорошу оборотність з ефективністю 98% після 1000 циклів [83].

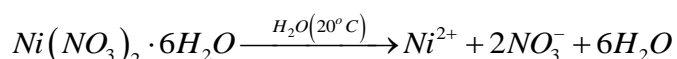
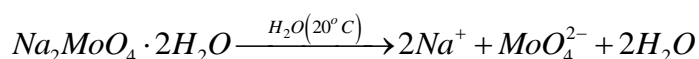
При розробці різних наноструктур оксидів металів темплатний метод широко використовується в поєднанні з іншими методами, такими як електрохімічне осадження, сольвотермальний / гідротермальний синтез та золь-гель осадження. Тверді шаблони – це матеріали, які використовуються як підкладки для осадження або застосовуються як хімічні реагенти, що реагують з іншими хімічними речовинами для отримання бажаних наноматеріалів. Для синтезу наноструктур оксидів металів використовується досить багато твердих шаблонів, таких як пористий анодний оксид алюмінію, полікарбонатні мембрани, вуглецеві сфери, пористий вуглець, мезопористий діоксид кремнію і природний діатоміт [85]. Автори [86] синтезували  $\text{NiMoO}_4$  (JCPDS Card No. 86-0361) з квіткоподібною морфологією, використовуючи Tween 80 як м'який шаблон і сульфат нікелю як джерело нікелю, який досягав ємності 754 Ф/г при 1 А/г і показав циклічну стабільність 84,8% після 2000 циклів. Різні дози Tween 80, які додаються до гомогенного розчину, дозволили ефективно регулювати морфологію  $\text{NiMoO}_4$ . Гібридний накопичувач енергії, виготовлений з використанням квіткоподібного  $\text{NiMoO}_4$  в якості позитивного електроду і активованого вугілля в якості негативного електроду, показав питому енергію 68,36 Вт·год/кг при питомій потужності 923 Вт/кг, що вказує на те, що додавання м'якого шаблону може бути розширене для покращення електрохімічних характеристик  $\text{NiMoO}_4$ .



## Розділ 2. Умови і режими модифікації бінарних оксидів перехідних металів, дослідження їх фізичних та електрохімічних властивостей

### 2.1. Гідротермальний та мікрохвильовий методи отримання NiMoO<sub>4</sub>

Процедура отримання молібдату нікелю гідротермальним способом є такою: 10 ммоль нікелю (II) нітрат гексагідрату (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) та 10 ммоль натрію молібденовокислого (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) розчиняли у 40 мл дистильованої води до утворення прозорого розчину (рис. 2.1 а, б). При кімнатній температурі розчинення солей протікає згідно з такими реакціями:



Розчин в автоклаві витримували при температурі 180 °С протягом 2 год (рис. 2.1 в). Автоклав охолоджували до кімнатної температури, отриманий осад промивали кілька разів дистильованою водою і висушували у печі в атмосфері повітря при температурі 70 °С. При гідротермальній реакції центри нуклеації утворюються шляхом самоіндукованого росту іонів Ni<sup>2+</sup> та MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в результаті чого формувалася гідрат молібдату нікелю (рис. 2.1 г):

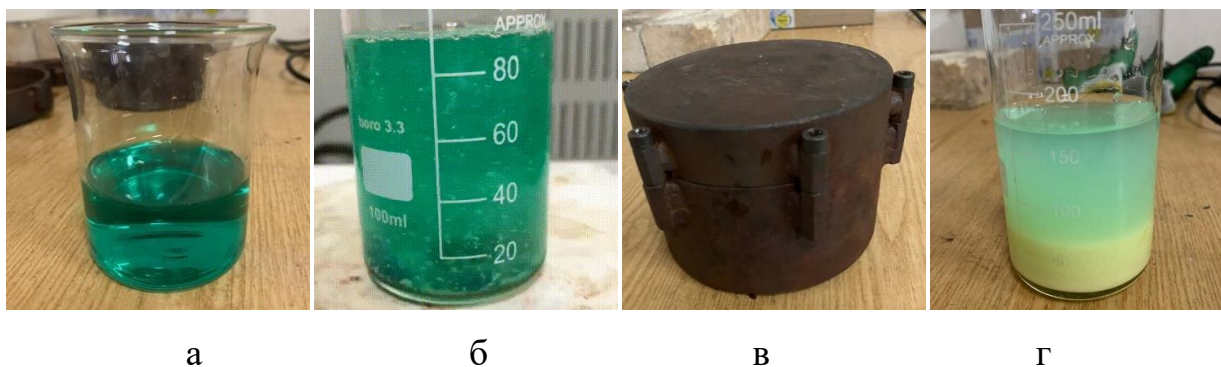


Рис. 2.1. Етапи гідротермального синтезу молібдату нікелю: а, б – розчинення прекурсорів; в – нагрівання в автоклаві; г – промивання отриманого осаду.

Аналогічну кількість прекурсорів використовували для проведення мікрохвильового синтезу, зокрема: 5 ммоль  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та 5 ммоль  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у 20 мл дистильованої води і ретельно перемішували. Далі отриманий колоїдний розчин поміщали в домашню мікрохвильову піч та опромінювали протягом 2,5 хв. Частота електричного поля приладу становила 2,45 ГГц, потужність 800 Вт. Після мікрохвильового опромінення отриманий осад промивали декілька раз деіонізованою водою і висушували при температурі 60 °С. Синтезований гідрат  $\text{NiMoO}_4$  відпалювали при температурі 400 °С протягом 2 год. Отриманий матеріал позначали як  $\text{NiMoO}_4\text{-400}$ .

## **2.2. Ультразвукова та лазерна модифікація оксидів перехідних металів та їх композитів**

Ультразвукове диспергування є ефективним методом отримання та модифікації нанорозмірних матеріалів без застосування високих температур, тисків та тривалого часу реакції. Швидкість звуку в рідині змінюється від 1000 до 1500 м/с, а довжини ультразвукових хвиль становлять від 10 см до 100 мм з частотами від 20 кГц до 15 МГц [87]. Такі довжини ультразвуку набагато більші за розміри молекул, очевидно, тому немає прямої взаємодії акустичного поля з хімічними речовинами на молекулярному рівні. У рідкому середовищі ультразвукове опромінення матеріалів приводить до двох ефектів – хімічного, який полягає в генерації радикалів, та фізичного, внаслідок якого виникає турбулентність, масопереніс, мікропотік, ударні хвилі тощо. Хімічні ефекти ультразвукового опромінення є результатом акустичної кавітації, а саме: утворення, росту та імпульсивного руйнування бульбашок у рідкому середовищі, що миттєво призводить до високої температури ~5000 К та тиску ~1000 атм [87]. Бульбашки генеруються з уже існуючих домішок і коливаються з прикладеним звуковим полем [88]. Стадія, що веде до росту бульбашки, відбувається за рахунок дифузії пари розчиненої речовини в об'єм бульбашки. Коливальні бульбашки можуть ефективно накопичувати ультразвукову енергію

при рості до певного розміру (як правило, десятки мкм). Останній етап – колапс бульбашки – відбувається, коли її радіус досягає максимального значення з виділенням енергії за дуже короткий час [89]. Так, при частоті 20 кГц критичний діаметр порожнини становить 170 мкм.

При кавітації на частотах від 20 кГц до 50 кГц переважаючими є фізичні ефекти ультразвуку [90]. Найважливішими фізичними явищами для одержання або модифікації наноматеріалів є мікрострумені та ударні хвилі. Мікрострумені можуть спричинити мікротріщини та ерозію поверхонь. Ударні хвилі надають прискорення твердим частинкам, завислим в рідині. Швидкості при зіткненні між частинками можуть досягати сотень метрів у секунду, викликаючи зміни в розподілі розмірів та морфології поверхні частинок [88]. Для частинок розміром менше  $\sim 200$  мкм формування мікроструменя не може відбуватися при ультразвукових частотах  $\sim 20$  кГц. Тому в цих випадках створюються ударні хвилі [87].

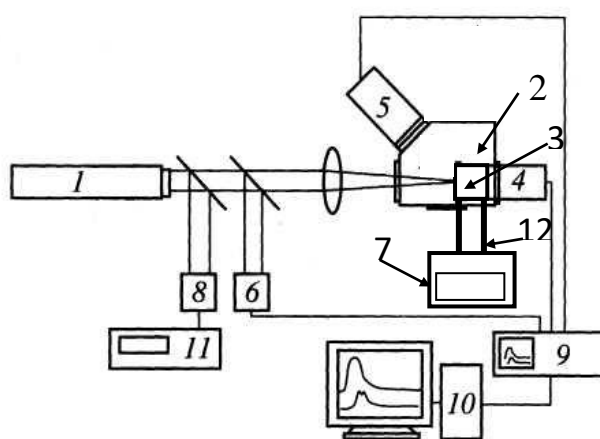
Ультразвуковий диспергатор УЗДН-А працює за принципом генерування кавітації, при якому ультразвук високої потужності вводиться в рідке середовище, змушуючи звукові хвилі передаватись у рідині і створювати періодичні цикли високого тиску (стиснення) та низького тиску (розрідження) (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Ультразвуковий диспергатор УЗДН-А

Для ефективної ультразвукової модифікації досліджуваних матеріалів та мінімізації втрат енергії необхідно з'ясувати оптимальну тривалість ультразвукового впливу, при якій процес кавітації буде максимально дієвий. Модифікація матеріалу здійснювалась протягом 15, 60 та 90 хвилин у дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А, діапазон робочих частот 20-25 кГц.

Одним із факторів збільшення адсорбції активних частинок і відповідно підвищення продуктивності пристроїв є дефектна структура електродних матеріалів [91]. Проте традиційні технології отримання наноматеріалів з наперед заданими структурними властивостями потребують високих температур та є енергозатратними. Альтернативою є лазерне опромінення вже синтезованих матеріалів, яке характеризується значно швидшою та локалізованою тепловою дією, що дозволяє точно контролювати властивості матеріалу. Лазерна модифікація здійснювалась випромінюванням твердотільного Nd:YAG-лазера (як активне середовище використовується алюмо-ітрієвий гранат, легований іонами неодиму). Схема експериментальної установки представлена на рис. 2.3.



- 1 – Nd:YAG-лазер,
- 2 – прозора для лазерного променя кювета,
- 3 – зразок,
- 4, 5 – фотопомножувачі,
- 6 – фотоприймач,
- 7 – ультразвуковий генератор,
- 8 – вимірювач енергії,
- 9 – цифровий осцилограф,
- 10 – персональний комп'ютер,
- 11 – імпульсний вольтметр,
- 12 – підвідні стержні

Рис. 2.3. Схема експериментальної установки.

Лазер працює в режимі модульованої добротності з тривалістю імпульсу 15 нс, частотою слідування імпульсів 28 Гц, у ближній інфрачервоній області спектра (1064 нм). Зразок 3 поміщали в кварцову кювету 2, яка була приєднана до звукового генератора 7 за допомогою підвідних стержнів 12. Звуковий генератор сприяв перемішуванню порошку в кюветі, забезпечуючи цим самим рівномірне опромінення всіх частинок. Вимірник енергії 8 здійснював контроль енергії в імпульсі лазера. Змінюючи параметри лазерного випромінювання (інтенсивність, тривалість імпульсів, режим роботи, довжину хвилі), можна значно покращити структурно-морфологічні властивості молібдатів нікелю і відповідно ємнісні характеристики електродів на їх основі. Експериментально обрано низьку потужність лазера 70 та 80 мДж/см<sup>2</sup>, щоб не втратити основні характеристики матеріалу. Тривалість опромінення становила 3, 5 та 7 хвилин.

### **2.3. Дослідження структури та морфології модифікованих бінарних оксидів перехідних металів**

#### *2.3.1. X-променева дифрактометрія*

Порошкова X-променева дифрактометрія є поширеним методом характеристики нанорозмірних матеріалів. Метод використовується для визначення кристалічної структури та міжатомних відстаней кристалічних зразків за допомогою інтерференції відбитих X-променів. Загалом якісний X-променевий аналіз полягає в ідентифікації кристалічних фаз на основі притаманних їм значень міжплощинних відстаней  $d_{(hkl)}$  і відповідних інтенсивностей ліній  $I_{(hkl)}$  X-променевого спектра. Кількісний аналіз полягає у визначенні кількості тих чи інших фаз у суміші, визначенні середніх розмірів кристалів, зерен у зразку, функції розподілу їх за розмірами, вивченні внутрішніх напруг.

У методі X-променевої дифрактометрії використовується явище дифракції X-променів на кристалічній ґратці. Для знаходження умов

виникнення дифракційних максимумів кристал можна уявити сукупністю паралельних, рівновіддалених одна від одної атомних площин, орієнтація яких у кристалі задається індексами  $(hkl)$ . У кристалічній гратці систему паралельних площин можна проводити різним чином. Системам таких площин відповідатимуть певні відстані між сусідніми площинами  $d(hkl)$  – міжплощинні відстані.

Припустимо, падаючі X-промені 1 і 2 на рис. 2.4 є однаковими за фазою, додаткова відстань, яку пройшов промінь 2, має дорівнювати  $MP + PN$ , що, в свою чергу, має бути цілим числом довжин хвиль,  $\lambda$ . Таким чином,

$$n\lambda = MP + PN \quad (2.1),$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$  і називається порядком дифракції. Оскільки  $MP$  і  $PN$  дорівнюють  $d_{hkl} \sin \theta$ , де  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань між кристалічними площинами індексів Міллера  $(hkl)$ , а  $\theta$  – кут падіння, то умова для інтерференції повинна бути такою:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2),$$

Цей вираз, відомий як закон Брегга, відображає зв'язок між кутовими положеннями дифрагованих променів у залежності від довжини хвилі падаючого випромінювання і міжплощинної відстані.

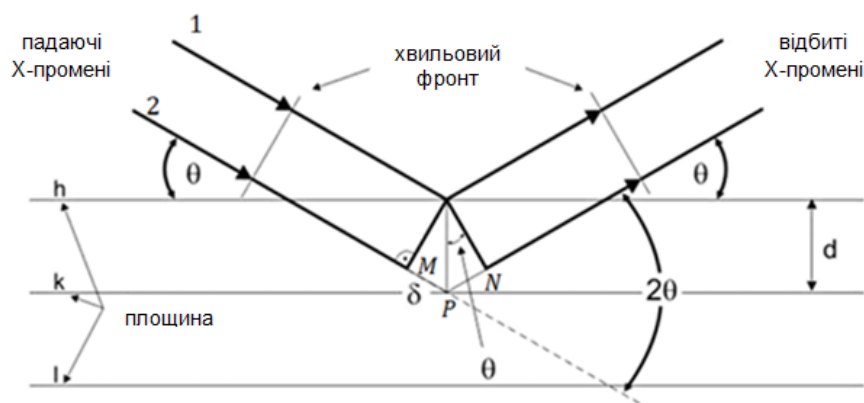


Рис. 2.4. Дифракція X-променів [92].

Типове випромінювання, що використовується для дифракції X-променів, – це електромагнітні хвилі з довжиною від 0,05 до 0,25 нм. X-випромінювання утворюється при подачі напруги між катодом і анодом з металом-мішенню, що

знаходиться у вакуумі; метал-мішень (*W, Cr, Fe, Cu, Ni, Co, Mo, Ag*) випускає X-промені при ударі електронів. X-променевий спектр містить два типи випромінювання, що накладаються одне на одне: суцільне, з безпервною смугою різних довжин хвиль і характеристичне, що складається з окремих ліній певних довжин хвиль (рис. 2.5 а). Суцільний спектр виникає під час різкого гальмування електронів у полі ядер атомів анода. Існування характеристичного випромінювання пояснюється на основі квантової механіки. Якщо падаючий електрон має значну енергію, то він може «вибити» електрон з однієї з внутрішніх оболонок атома анода. Вакантне місце посідає електрон з вищого енергетичного рівня, а надлишок енергії виділяється у вигляді випромінювання (рис. 2.5 б).

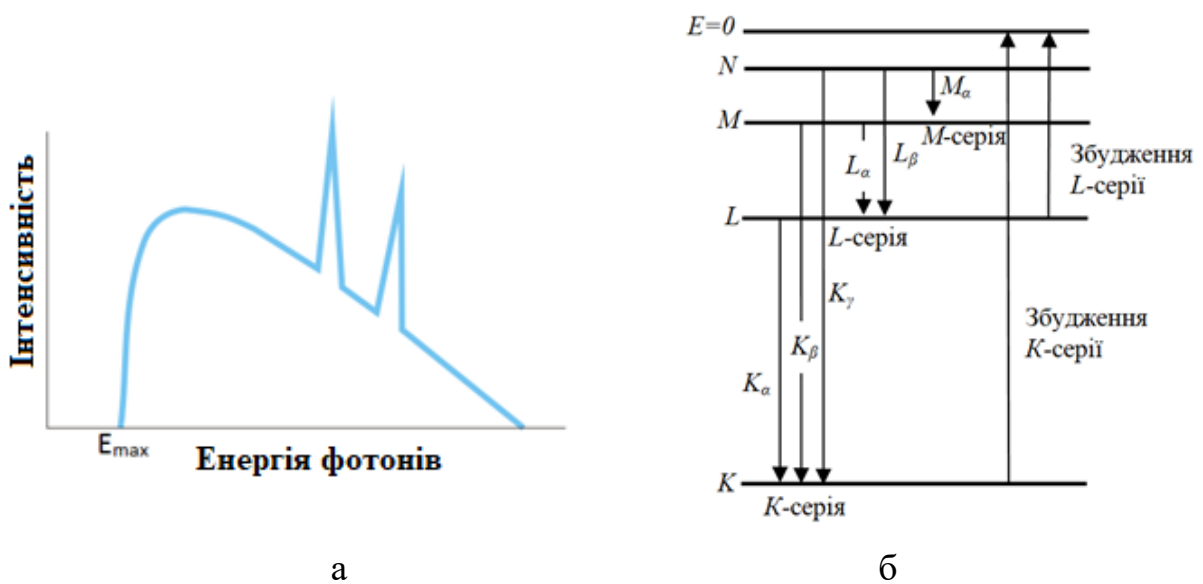


Рис. 2.5. (а) Типовий X-променевий спектр; (б) схема переходів, що породжують характеристичний X-променевий спектр.

Інформацію про стан матеріалу можна отримати із зовнішнього вигляду X-променевих спектрів. Добре кристалізований і однорідний за параметрами ґратки матеріал дає вузькі та високі дифракційні піки (рис. 2.6 а), погано кристалізований, неоднорідний матеріал – широкі та низькі (рис. 2.6 б). Типова дифрактограма полікристала являє собою серію піків на плавній лінії фону. Кожен пік є відображенням  $n$ -го порядку від серії площин  $(hkl)$  з

міжплощинною відстанню  $d_{hkl}$ . X-променевий спектр аморфного зразка має характерний вигляд – це широка лінія (галло) з кутовою шириною  $2\theta = 10-20^\circ$  (рис. 2.6 в). Широка лінія виникає через існування ближнього порядку в розташуванні атомів аморфної фази. У найпростішому випадку положення першого такого максимуму приблизно відповідає найкоротшій міжатомній відстані.

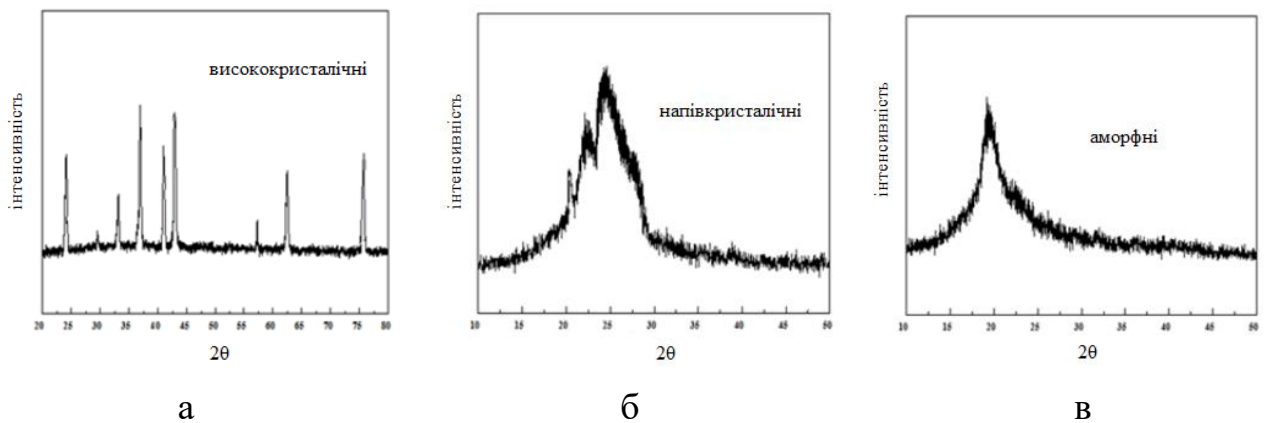


Рис. 2.6. X-променеві спектри (а) висококристалічних, (б) напівкристалічних та (в) аморфних матеріалів [93].

Для дослідження кристалічної структури синтезованих матеріалів використовували дифрактометр Shimadzu XRD-7000 ( $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  випромінювання, довжина хвилі 0.15406 нм) за робочих умов 40 кВ і 30 мА при кімнатній температурі.

### 2.3.2. Скануюча електронна мікроскопія

Принцип дії електронних мікроскопів заснований на взаємодії потоку прискорених заряджених частинок - електронів із речовиною. Рух електронів описують як хвильовий процес із довжиною хвилі  $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ , що в  $10^5$  разів менше відповідного параметра світлового випромінювання (довжина хвилі світлового випромінювання в оптичних мікроскопах  $\lambda = 0,4...0,8 \text{ мкм}$ ). Просвічуюча електронна мікроскопія заснована на формуванні збільшеного зображення об'єкта потоком електронів, що пройшли крізь об'єкт.



Скануюча електронна мікроскопія (SEM) є дуже універсальною технікою, яка використовується для отримання зображень високої роздільної здатності та детальної інформації про поверхню зразків. Це різновид електронної мікроскопії, яка використовує сфокусований промінь електронів для сканування поверхні зразка та створення зображень зі значно вищою роздільною здатністю порівняно з оптичною мікроскопією.

Коли електронний промінь потрапляє на поверхню зразка, він проникає в зразок на глибину в кілька мікрон, перш ніж взаємодіяти з атомами в зразку [94]. Ступінь об'єму взаємодії залежатиме від прискорюючої напруги первинних електронів і густини матеріалу. Зразки з низькою густиною сприяють краплинному об'єму взаємодії, тоді як зразки, що складаються з важчих елементів, мають напівсферичний об'єм взаємодії. Вища прискорююча напруга призводить до більшої глибини проникнення. Під час взаємодії електронного зонда зі зразком, крім розсіяного випромінювання, що використовується в просвічуючій електронній мікроскопії, формуються інші види випромінювання (рис. 2.7 а).

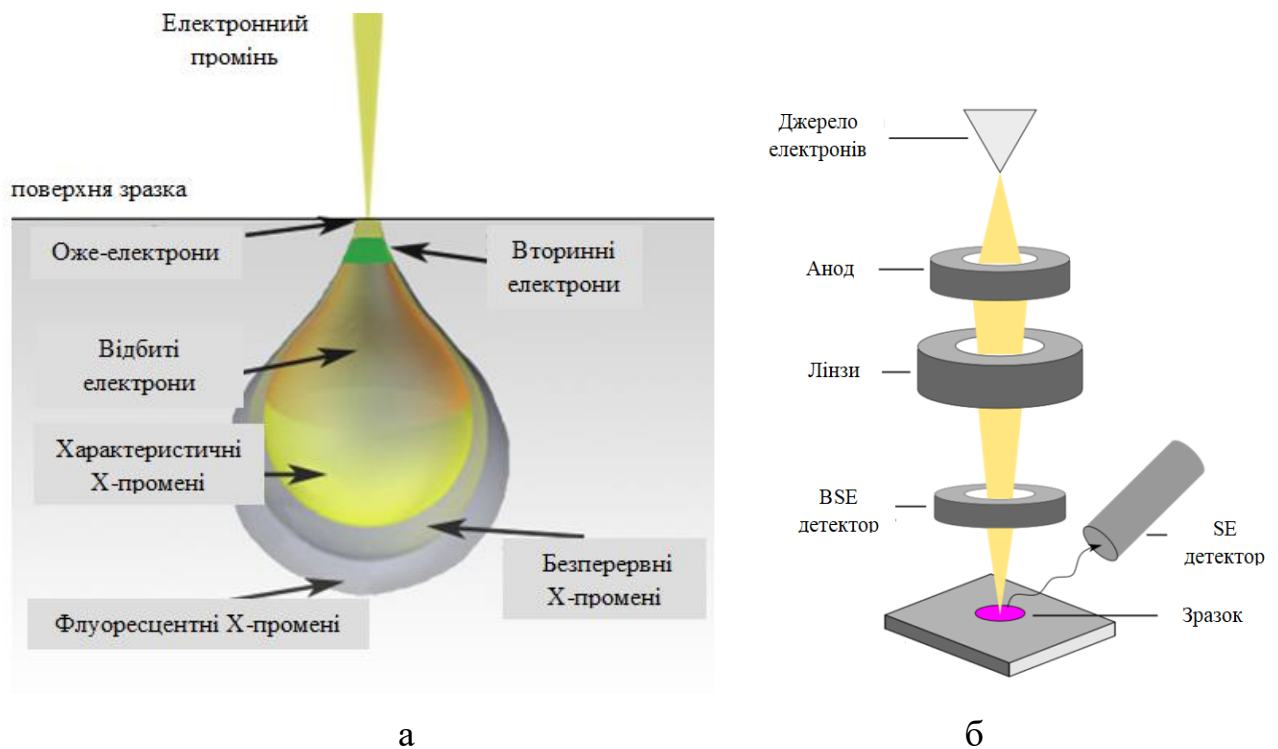


Рис. 2.7. (а) Схема взаємодії електронного пучка з матеріалом [95].

(б) Схематичне представлення скануючого електронного мікроскопа [96].

Найбільш інформативними випромінюваннями є:

- вторинні електрони, які генеруються тонкими приповерхневими шарами; вони дуже чутливі до стану поверхні, цей вид випромінювання несе інформацію про рельєф поверхні;
- відбиті електрони – електрони, відбиті від зразка пружним розсіюванням (глибина генерації становить декілька мікрометрів). Інтенсивність сигналу безпосередньо пов'язана із середнім атомним номером досліджуваної області зразка, тому, крім інформації про морфологію поверхні, цей вид випромінювання містить інформацію і про склад;
- характеристичне X-променеве випромінювання – випромінювання, що генерується у випадках, коли електронний промінь «вибиває» електрони з внутрішніх оболонок атомів зразка, змушуючи електрони переходити з вищого енергетичного рівня на нижній із випусканням кванта X-випромінювання. Аналіз спектра дає змогу визначати елементний склад зразка.

На реєстрації цих сигналів заснована скануюча електронна мікроскопія, основною перевагою якої є висока інформативність, зумовлена можливістю спостерігати зображення, використовуючи сигнали різних детекторів. СЕМ створюють зображення, направляючи промінь електронів високої енергії на зразок і скануючи його зигзагоподібно (растрове сканування). Для цього потрібен набір взаємопов'язаних оптичних компонентів, включаючи конденсор і лінзи об'єктива для фокусування променя, а також дефлекторні котушки для зміни шляху променя (рис. 2.7 б). Як правило, три детектори розташовані під кутом у камері зразка: це детектор X-променів, детектор зворотного розсіювання електронів і детектор вторинних електронів. Магніти фокусують електронний промінь у точку діаметром кілька нанометрів. Коли електронний промінь взаємодіє з поверхнею зразка, сигнали виробляються і збираються різними детекторами зображення та аналітичними детекторами. Таким чином, разом із точними вимірюваннями досягаються нанорозмірні зображення високої роздільної здатності. Вторинні електрони в основному створюють

морфологію та топографічну інформацію, тоді як електрони, розсіяні назад, використовуються для визначення контрастів у складі багатофазних зразків.

Зображення поверхні молібдатів нікелю отримали за допомогою скануючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності Quanta 250 FEG.

### 2.3.3. Низькотемпературна порометрія

Газова адсорбція є одним з найпопулярніших методів дослідження пористої структури в матеріалах, що містять мікро- та мезопори. Адсорбція азоту при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  використовується для визначення питомої площі поверхні досліджуваних матеріалів і характеристики розподілу пор за розміром. Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії (IUPAC) визначає пори відповідно до їх розміру таким чином [97]: макропори розміром більше 50 нм, мезопори від 2 до 50 нм та мікропори розміром менше 2 нм (рис. 2.8 а). Як схематично показано на рис. 2.8 б, відкриті пори можуть бути тупиковими (так званими напіввідкритими, тобто пори з одним відкритим кінцем), сполученими (тобто з'єднаними з іншими порами, але не обов'язково з усім об'ємом пори) або прохідними.



Рис. 2.8. (а) Номенклатура пор за IUPAC; (б) класифікація внутрішніх пор [97].

Коли пористий твердий матеріал піддається впливу газу певного об'єму і тиску, він починає адсорбувати молекули газу на своїй зовнішній поверхні і в середині пор. Механізми адсорбції в основному включають хімічну адсорбцію,

пов'язану з утворенням хімічних зв'язків, фізичну адсорбцію, пов'язану з силою Ван-дер-Ваальса, та іонний обмін. При фізичній адсорбції поверхня пор твердого тіла адсорбує молекули газу, утворюючи моношар (рис. 2.9). Потім моношар газу притягує інші молекули і стає багат шаровим. Зрештою, товщина адсорбованих шарів наближається до розміру пори, і відбувається капілярна конденсація.

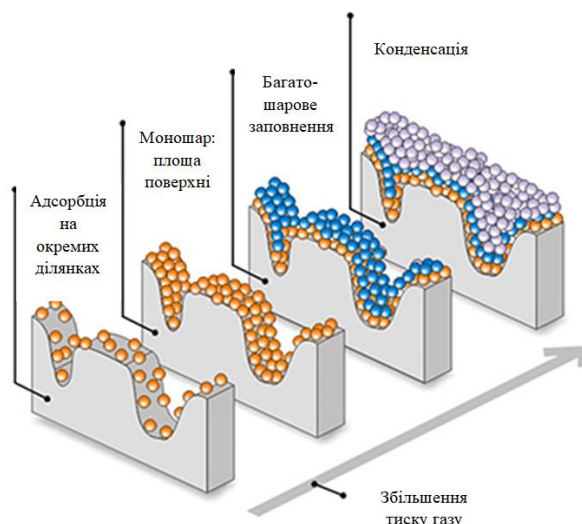


Рис. 2.9. Поступове заповнення пор молекулами газу під час низькотемпературного порометричного аналізу [98].

На основі кількості адсорбованого газу і відповідного відносного тиску, зафіксованого під час експерименту, можна визначити об'єму пор, розподіл пор за розмірами і питому площу поверхні матеріалу. Перші кроки аналізу включають отримання ізотерми адсорбції, визначення товщини адсорбованої плівки на стінках пор і визначення розміру пор за значеннями відносного тиску, виміряного під час експерименту. Загальний об'єм пор зразка можна обчислити за об'ємом газу, що адсорбується при тиску насиченої пари. Адсорбція газу дозволить виміряти розмір пор шляхом запису ізотерм від низьких тисків до тиску насичення. Діапазон тиску визначається діапазоном розмірів пор, що вимірюються.

Для фізичної адсорбції більшість ізотерм можна згрупувати в шість типів, представлених на рис. 2.10. Кількість адсорбованої речовини визначається в

будь-якій відповідній одиниці: молях, грамах, об'ємах (для «стандартної температури і тиску») – на грам або на одиницю площі адсорбенту. Відносний тиск зазвичай записують як  $P/P_0$ , де  $P_0$  – це тиск насиченої пари при даній температурі: рівноважний тиск чистого адсорбату, якби він був присутній у вигляді об'ємної рідини.

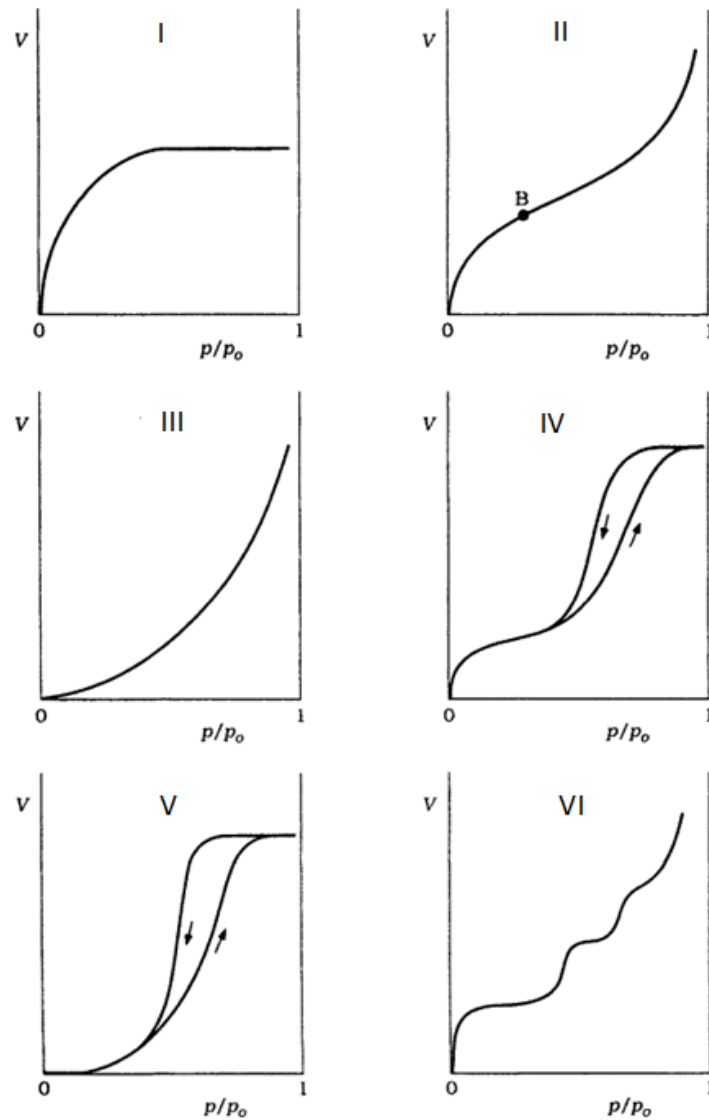


Рис. 2.10. Класифікація ізотерм фізичної сорбції газів на твердих тілах [99].

Тип I є увігнутим, а V наближається до граничного значення. I тип характерний для мікропористих твердих тіл з незначною площею зовнішньої поверхні (наприклад, активоване вугілля, молекулярні ситові цеоліти і деякі пористі оксиди). Типи II і III є оборотними ізотермами для непористих або макропористих сорбентів. Перша частина ізотерми типу II нагадує першу

частину ізотерми типу I, але плато не досягається, оскільки починається адсорбція в другому і вищих шарах. Точка В інтерпретується як стадія, коли моношарове покриття завершується і починається багат шарова адсорбція. Ізотерми типу III спостерігаються для газів з дуже низькою спорідненістю до сорбенту: початковий нахил низький, але як тільки деякі молекули адсорбуються, адсорбат-адсорбат притягання викликає прогресуючу адсорбцію. Тут адсорбція швидше нагадує гетерогенне зародження, домішки на поверхні з низькою спорідненістю можуть діяти як ядра конденсації. Типи IV і V характеризуються петлями гістерезису і граничним поглинанням при  $P \rightarrow P_0$ . Гістерезис є типовим для капілярної конденсації в мезопорах. Тип IV, пов'язаний з типом II, є більш поширеним, ніж тип V, пов'язаний з типом III. Багато промислових адсорбентів дають ізотерми IV типу. Ступінчасті ізотерми типу VI спостерігаються лише за певних ідеалізованих умов для однорідних непористих поверхонь. В ідеалі висота сходинок представляє моношарову ємність; в найпростішому випадку вона залишається постійною для двох або трьох шарів.

Пористу структуру молібдату нікелю досліджували з використанням Quantachrome Autosorb Nova 2200e на основі аналізу ізотерм адсорбції / десорбції азоту при температурі кипіння ( $-196^\circ\text{C}$ ). Питому поверхню ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) визначали багатоточковим методом Брунауера-Еммета-Теллера (ВЕТ) в області ізотерми, яка обмежена діапазоном відносного тиску  $P/P_0 = 0,050-0,035$ . Загальний об'єм пор ( $V_{\text{total}}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при  $P/P_0 \approx 1$ . Розподіл пор за розмірами отримали методом Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН) та за допомогою теорії функціоналу густини (DFT).

#### **2.4. Вивчення оптичних властивостей оксидів перехідних металів**

Коливальні спектри молекул досліджують методами інфрачервоної (ІЧ) та Раман спектроскопії. ІЧ-спектроскопія використовує енергію в усій інфрачервоній області електромагнітного випромінювання, тоді як раманівська

спектроскопія використовує випромінювання в ближньому ІЧ-діапазоні, або видимому, іноді в ультрафіолетовому діапазоні. Тому для збору даних Раман спектроскопії використовується лазер певної довжини хвилі. ІЧ-спектроскопія вимірює абсолютні частоти, на яких зразок поглинає випромінювання. На противагу цьому раманівська спектроскопія вимірює відносні частоти (відносно частоти монохроматичного лазера, який використовується для збудження спектра), на яких зразок розсіює випромінювання однієї частоти, яку він не поглинає. Хоча інформація, яку надають ці методи, схожа, кожен з них надає специфічну інформацію, що робить їх взаємодоповнюючими.

Енергія, пов'язана з ІЧ-випромінюванням, 4-40 кДж, змушує зв'язки коливатися, розтягуватися або згинатися, причому частота коливань зв'язку прямо пропорційна міцності зв'язку (і обернено пропорційна масі атомів у зв'язку), рис. 2.11. Це означає, що зв'язки, які належать до різних функціональних груп, коливатимуться на різних частотах, причому міцніші зв'язки коливатимуться на вищій частоті. Крім того, різні режими коливань відбуватимуться на різних частотах; розтягнення, як правило, відбувається на вищій частоті, ніж вигини, оскільки вони вимагають більше енергії. Наприклад, зв'язки О-Н розтягуються між 3300 і 2500  $\text{см}^{-1}$ , а згинаються між 1450 та 1400  $\text{см}^{-1}$ .

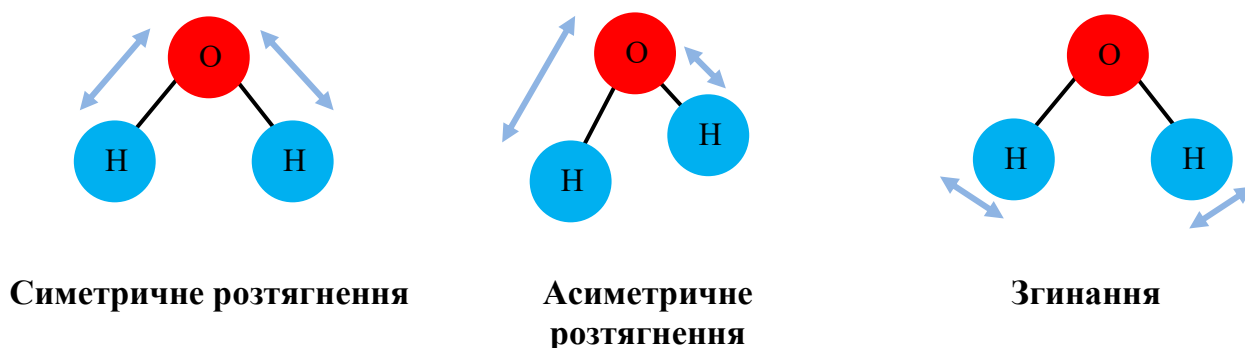


Рис. 2.11. Зображення деяких режимів коливань зв'язків при взаємодії з інфрачервоним світлом [100]

Раманівська спектроскопія базується на розсіюванні випромінювання, тобто коли випромінювання потрапляє на молекулу або зв'язок у молекулі, воно розсіюється, що змінює його енергію. Різниця між енергією випромінювання, що входить у зразок, і енергією того, що виходить зі зразка, може бути виміряна, що дає «раманівський зсув». Раманівський зсув залежить від частоти власних коливань всередині зв'язку або молекули. На взаємодію фотонів зі зв'язком також може впливати поляризованість електронної хмари. Якщо зв'язок у молекулі має велику дифузну електронну хмару, він легше розсіює фотони, даючи сильніший сигнал. Потім розсіяне випромінювання збирається на детекторі і визначається різниця частот між вхідним і розсіяним.

Кожен зв'язок має низькоенергетичний коливальний стан (основний), а над ним є збуджені коливальні стани з вищою енергією. Існує три типи поглинання енергії:

- Релеєвське, або пружне розсіювання, коли поглинута енергія дорівнює енергії випромінений;
- комбінаційне розсіювання Стокса, або непружне розсіювання, коли поглинутий фотон має більшу енергію, ніж випромінений;
- антистоксове комбінаційне розсіювання, або непружне розсіювання, коли поглинутий фотон має меншу енергію, ніж випромінений.

Ці типи розсіювання можна представити за допомогою діаграми Яблонського (рис. 2.12). ІЧ-випромінювання не має достатньої енергії, щоб суттєво змінити стан зв'язку у молекулі, тому опромінення ІЧ – променями викликає лише незначне збільшення коливального стану зв'язку. Загалом ІЧ-спектроскопія ґрунтується на порівнянні довжини хвилі, що входить у зразок, з довжиною хвилі, яка виходить із зразка. Якщо довжина хвилі «відсутня», це означає, що вона була поглинута певним зв'язком, що відповідає абсолютній частоті, на якій зразок поглинає випромінювання, рис. 2.10 крайній лівий кут. У Раман спектроскопії зазвичай реєструється розсіювання Стокса, оскільки при кімнатній температурі молекули перебувають у стані з найнижчою енергією коливань (рис. 2.10, виділено синім кольором). Зокрема, коли лазерний промінь



потрапляє на молекулу або зв'язок, молекула або зв'язок збуджується до «віртуального енергетичного стану» – дуже короткочасного, неспостережуваного квантового стану. Після збудження молекула або зв'язок «повертається» в основний стан, що проявляється у зміні енергії. Цей енергетичний зсув випромінюється у вигляді кванта певної частоти, який можна виявити за допомогою раманівського детектора.

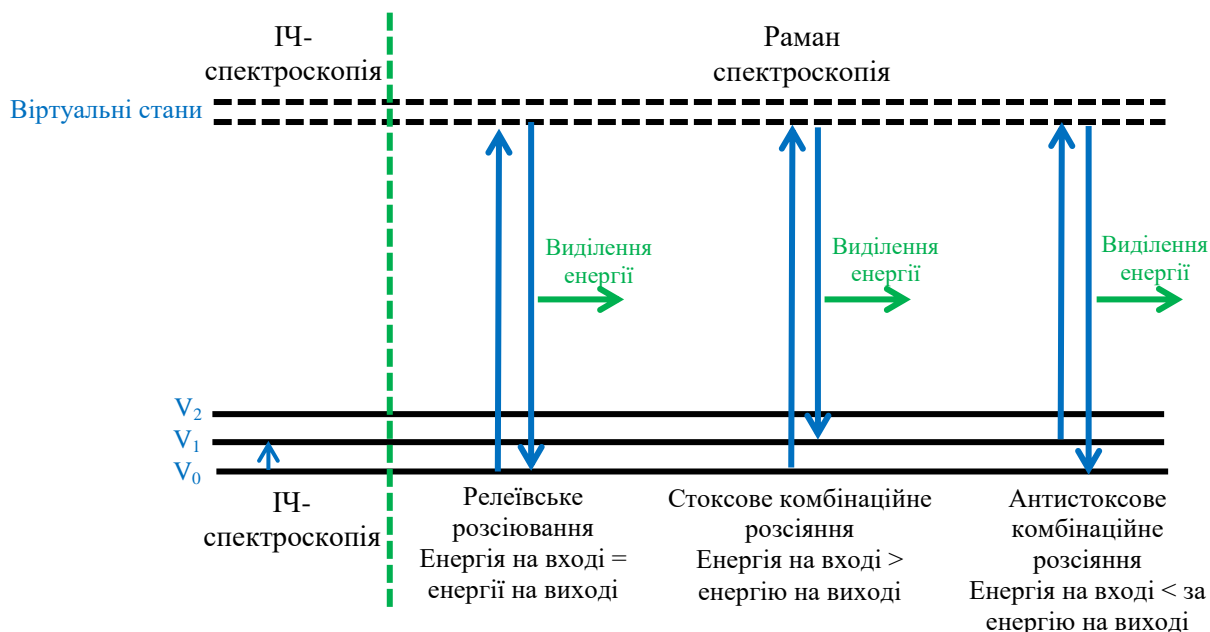


Рис. 2.12. Діаграма Яблонського, яка показує квантові відмінності в поглинанні / випромінюванні енергії ІЧ, релеївського, стоксового та антистоксового комбінаційного розсіювання.

Молекулярні групи з неполярними зв'язками і легко спотвореною електронною хмарою будуть більш інтенсивними в комбінаційному розсіюванні, тоді як молекулярні групи з полярними зв'язками і сильним диполем будуть більш інтенсивними в ІЧ-спектрі. Наприклад, розтяг О-Н води значно легше спостерігати за допомогою ІЧ-спектру, ніж за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання.

Квантові механізми вимагають, щоб були дозволені лише певні чітко визначені частоти та атомні зміщення. Вони відомі як нормальні моди коливань молекули. Нормальне коливання – це незалежне зміщення атомів в молекулі,

при якому положення центру маси не змінюється. Існує кілька типів руху, які сприяють виникненню нормальних мод: симетричний і асиметричний розтяг між двома зв'язками (позначають символом  $\nu_s$ ); згин між трьома атомами, з'єднаними двома зв'язками (символ  $\delta$ ); внутрішнє обертання навколо одного зв'язку; деформації поза площиною, які змінюють плоску структуру на неплоску.

У роботі ІЧ-спектроскопію проводили на спектрометрі Nicolet iS10 у спектральному діапазоні  $650\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  зі роздільною здатністю  $0,2\text{ см}^{-1}$ . Спектри комбінаційного розсіювання збуджувалися одномодовим твердотільним лазером з довжиною хвилі  $532\text{ нм}$  та густиною потужності на зразках менше  $103\text{ Вт/см}^2$  для виключення будь-якої термічної або фотоіндукованої модифікації зразків. Диспергування спектрів проводили за допомогою одноступеневого спектрометра (MDR-23, LOMO) зі спектральною роздільною здатністю  $2\text{ см}^{-1}$ . Детекцію спектрів проводили за допомогою CCD-детектора (Andor iDus 401) з ТЕ-охолодженням ( $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## **2.5. Дослідження електрохімічної поведінки бінарних оксидів перехідних металів з використанням двох та трьох електродних комірок**

Електрохімія є потужним інструментом для дослідження реакцій, що включають перенесення електронів. Електрохімічні властивості матеріалів для електродів суперконденсаторів можна охарактеризувати за допомогою циклічної вольтамперометрії (ЦВА), гальваностатичного заряду / розряду (ГЗР) та електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС).

Для тестування електродних матеріалів суперконденсаторів використовують два типи комірок (рис. 2.13). Один тип – це трьохелектродні комірки з робочим, допоміжним та електродом порівняння (рис. 2.13 а). Робочі електроди виготовляють з активних матеріалів. Активні матеріали змішують з провідним матеріалом і зв'язуючою речовиною в органічному розчині до утворення однорідної пасти, після чого наносять її на струмоприймач. Як

допоміжний зазвичай використовують платиновий електрод. Як електрод порівняння використовуються різні типи електродів, такі як насичений каломельний електрод ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), хлор срібний ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) електрод, електрод ртуті / оксиду ртуті ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ ). Інший тип – двохелектродні комірки, в яких сепаратор знаходиться між двома робочими електродами (рис. 2.13 б). Цей тип комірок використовується для оцінки продуктивності суперконденсаторів, що може забезпечити надійні параметри (такі як густина енергії, густина потужності та термін служби комірки) для практичного застосування. Слід зазначити, що питома ємність окремого електрода відрізняється від ємності комірки.

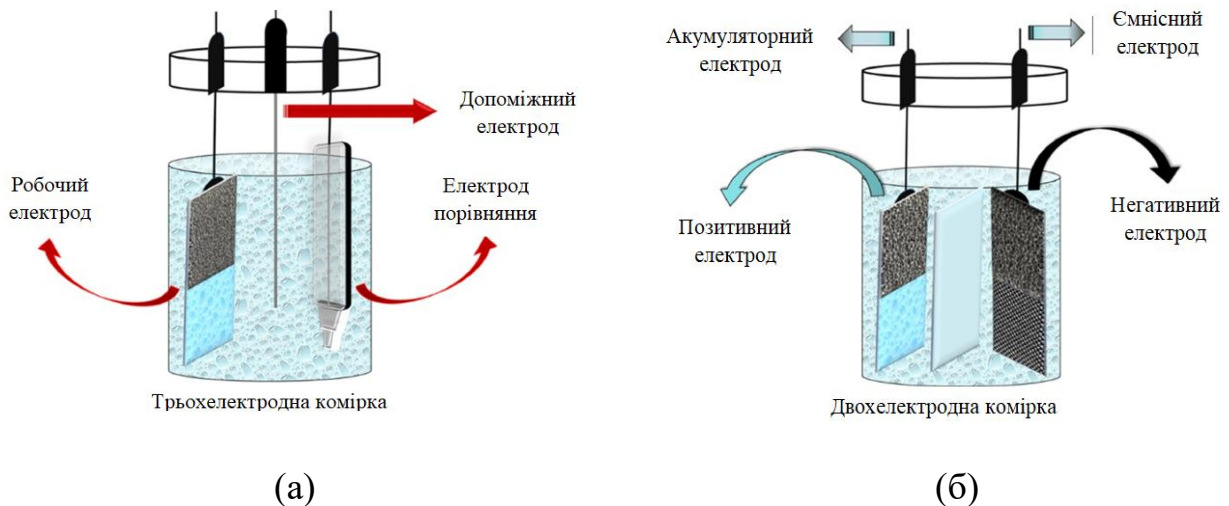


Рис. 2.13. Електрохімічні комірки: (а) трьохелектродна для тестування різних електродних матеріалів, (б) збірка з двох електродів для дослідження реальних характеристик суперконденсатора [101].

Метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА) – це потенціодинамічне електрохімічне вимірювання, в якому лінійно змінюється електричний потенціал між катодом і анодом для двоелектродної комірки та між робочим і електродом порівняння для триелектродної комірки. В триелектродній комірці робочий електрод можна розглядати як середовище, відновлювальну або окислювальну здатність якого можна регулювати ззовні за допомогою величини прикладеного потенціалу. При лінійному збільшенні або зменшенні

потенціалу з часом робочий електрод стає сильнішим окислювачем або відновником відповідно. Таким чином, робочий електрод діє як донор або акцептор електронів. Електрод порівняння (AgCl) підтримує потенціал між собою і робочим електродом сталим. Потенціал вимірюється між електродом порівняння і робочим електродом, а струм – між робочим і допоміжним електродами. Роль допоміжного електрода полягає в тому, щоб переконатися, що струм не проходить через електрод порівняння, оскільки такий потік змінює потенціал електродів порівняння. Напруга подається на робочий електрод за допомогою зовнішнього джерела живлення – потенціостата.

Лінійна зміна електричного потенціалу позначається як швидкість сканування (s), а діапазон потенціалів визначається матеріалами електродів, електролітом і тестовою коміркою. ЦВА-криві дозволяють визначити ємності, потенціальні вікна та циклічний ресурс електродів. Крім того, типові ЦВА-криві для матеріалів з ПЕШ мають прямокутну форму, тоді як більшість ЦВА-кривих псевдоємнісних матеріалів мають пари окисно-відновних піків. ЦВА криві можуть бути використані для розрізнення внесків ємності від цих двох типів поведінки.

Гальваностатичний заряд / розряд (ГЗР) – це ще один тип вимірювань, які проводяться шляхом повторного заряджання та розряджання при постійному струмі до досягнення заданого значення напруги. Важливо вибрати правильну величину струму, який зробить дані ГЗР порівнянними і послідовними. Типовим профілем заряду / розряду є симетрична трикутна крива для матеріалів з ПЕШ і плато для псевдоємнісних. Цю методику зазвичай обирають для оцінки ємності та циклічної стабільності.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія широко використовується для характеристики механізмів накопичення та перенесення заряду, масопереносу. Це діелектричний спектроскопічний тест, який вимірює імпеданс досліджуваної комірки як функцію частоти шляхом подачі низькоамплітудної змінної напруги, зазвичай 5 мВ. ЕІС має два типи графіків: графік Найквіста, який представляє уявну і дійсну частини імпедансу комірки, і графік Боде, який

показує залежність відгуку комірки від кута зсуву фаз і частоти. Внесок кожного окремого структурного компонента комірки в загальний імпеданс можна визначити за допомогою еквівалентних схем і моделей.

Для суперконденсаторів густина енергії та густина потужності є найважливішими параметрами для оцінки їх електрохімічних характеристик і подальшого практичного застосування. Питома енергія ( $E$ ) показує кількість електричної енергії, що здатна накопичитись, і розраховується гравіметрично у Вт год/кг за формулою:

$$E = \frac{1}{7.2} CU^2 \left( \frac{\text{Вт} \cdot \text{год}}{\text{кг}} \right) \quad (2.4),$$

де  $U$  – робоча напруга у В,  $C$  – питома ємність у Ф/г.

Питома потужність (Вт/кг), характеризує ефективність поглинання / виділення енергії, може бути отримана за формулою:

$$P = \frac{E}{t} \quad (2.5),$$

де  $t$  – час розряду у годинах.

Варто зазначити, що ємність у рівнянні (2.4) є загальною ємністю ( $C_{\text{заг}}$ ) суперконденсаторної комірки, яку можна розрахувати, розглядаючи її як два послідовно з'єднані конденсатори:

$$\frac{1}{C_{\text{заг}}} = \frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_n} \quad (2.6),$$

де  $C_n$  і  $C_n$  – ємність позитивного і негативного електродів відповідно. Для симетричної комірки суперконденсатора, що містить два однакові електроди,  $C_n$  і  $C_n$  рівні. На відміну від несиметричної комірки суперконденсатора, виготовленої з двома різними електродами,  $C_n \neq C_n$  і ємність двох електродів повинна бути збалансована, щоб повністю використати здатність двох електродів накопичувати заряд. Для досягнення однакової ємності електроди з більшою ємністю повинні мати меншу масу.

У триелектродній конфігурації питому ємність  $C$  у Ф/г можна розрахувати за даними циклічної вольтамперометрії.

$$C = \frac{\int_{U_1}^{U_2} I(U) dU}{(U_2 - U_1)ms} \quad (2.7),$$

де  $I$  – струм,  $U_1$  та  $U_2$  – діапазон робочих потенціалів при швидкості сканування  $s$ ,  $m$  – маса активованого матеріалу в електроді. Загальний заряд  $Q$ , накопичений / відданий електрохімічною системою, визначається як

$$C = \frac{\int_{U_1}^{U_2} I(U) dU}{s} \quad (2.8)$$

Таким чином, питому ємність обчислювали за результатами ЦВА за формулою:

$$C = \frac{Q}{\Delta Um} \quad (2.9)$$

Оскільки гальваностатичні зарядні / розрядні криві молібдату нікелю є несиметричними та демонструють плато, то питому ємність розраховували з розрядних кривих за формулою:

$$C = \frac{2IA}{(U_2^2 - U_1^2)m}, \quad (2.10),$$

де  $I$  – струм розряду,  $A$  – площа під кривою розряду,  $U_1$  та  $U_2$  – початкова та кінцева напруги,  $m$  – маса активованого матеріалу в електроді.

У двоелектродній конфігурації питому ємність пристрою визначали з профілів гальваностатичного розряду за такою формулою:

$$C = \frac{It}{m\Delta U} \quad (2.11),$$

де  $I$  – струм розряду,  $t$  – час розряду,  $\Delta U$  – робоча напруга,  $m$  – сума мас електродів на основі вуглецевого матеріалу та молібдату нікелю.

Для дослідження електрохімічних властивостей молібдатів нікелю використовувалась трьохелектродна система, оснащена хлор-срібним (Ag/AgCl) електродом порівняння, платиновим допоміжним електродом, робочим електродом та водним 6 М КОН електролітом (рН=14,6). Робочий електрод формувався з досліджуваного матеріалу та ацетиленової сажі у співвідношенні 80:20. Суміш замішували на спирту і запресовували в нікелеву сітку площею 0,25 см<sup>2</sup>. Аналогічно формували електроди для досліджень у

двохелектродній комірці. Електрохімічні вимірювання проводились потенціодинамічним та гальваностатичним методом на робочій станції «Tionid».

## 2.6. Електрохімічна імпедансна спектроскопія

У електрохімічній комірці взаємодія між розчином та електродами включає концентрацію електроактивних речовин, перенесення заряду, перенесення маси від об'ємного розчину до поверхні електрода та опір електроліту. Кожна з цих функцій характеризується електричним колом, яке складається з опорів, конденсаторів або елементів постійної фази, що з'єднані паралельно або послідовно, утворюючи еквівалентну електричну схему (ЕЕС), як показано на рис. 2.14. ЕІС дає можливість вивчати внутрішні властивості матеріалу або специфічні процеси, які можуть впливати на провідність, опір або ємність електрохімічної системи.

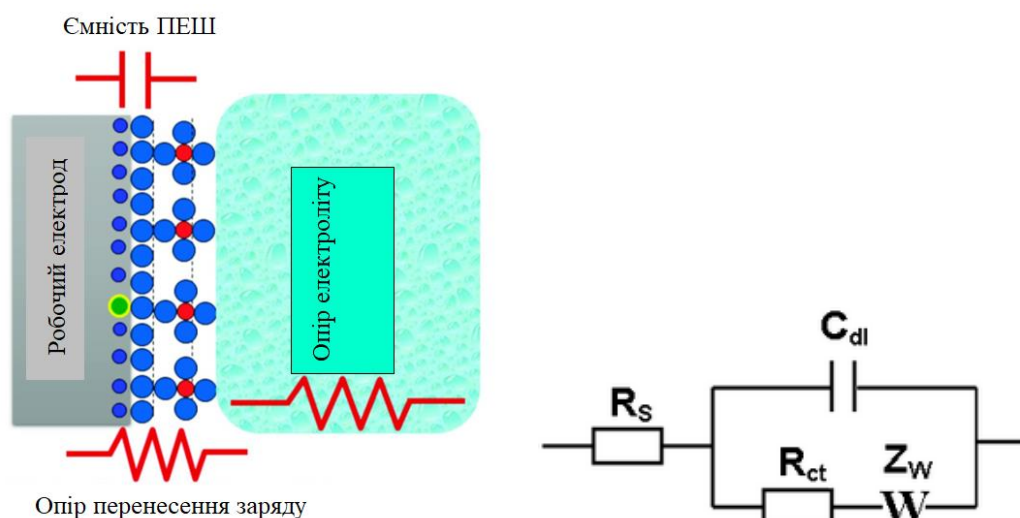


Рис. 2.14. Електрохімічні процеси, що відбуваються на поверхні робочих електродів у трьохелектродній комірці та відповідна їм еквівалентна електрична схема [102].

Імпеданс відрізняється від опору, оскільки опір, що спостерігається в колах постійного струму, підпорядковується закону Ома. Для вимірювання

імпедансної характеристики застосовують невеликий сигнал збурення. Відповідь електрохімічної комірки є псевдолінійною, в якій виникає фазовий зсув, в той час як відгук струму на синусоїдальний потенціал є синусоїдою на прикладеній частоті. Таким чином, сигнал збурення представлений як функція часу:

$$E_t = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.12),$$

де  $E_t$  – потенціал у момент часу  $t$ ,  $E_0$  – амплітуда сигналу,  $\omega$  – радіальна частота.

Кореляція між радіальною частотою ( $\omega$ ) і прикладеною частотою ( $f$ ) обчислюється за рівнянням 2.13:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.13)$$

У лінійній системі сигнал зсувається по фазі ( $\Phi$ ) і має іншу амплітуду, ніж  $I_0$  (рівняння (2.14)).

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (2.14)$$

Таким чином, імпеданс усієї системи можна отримати з рівняння (2.15):

$$Z = E/I = Z_0 \exp(i\Phi) = Z_0(\cos \Phi + i \sin \Phi) \quad (2.15),$$

де  $Z$ ,  $E$ ,  $I$ ,  $\omega$  і  $\Phi$  є імпедансом, потенціалом, струмом, частотою та фазовим зсувом між  $E$  та  $I$  відповідно. Вираз імпедансу містить дійсну та уявну складові. Коли дійсна частина ( $Z'$ ) відкладається по осі X, а уявна частина ( $Z''$ ) по осі Y, утворюється діаграма Найквіста (рис. 2.15). Кожна точка на діаграмі Найквіста є значенням імпедансу при певній частоті.



Рис. 2.15. Годограф імпедансу в координатах Найквіста.



На осі X у правій частині графіка відкладається імпеданс на низьких частотах, тоді як на більш високих частотах генерований ними імпеданс відкладається зліва. Крім того, на графіку Найквіста імпеданс можна представити у вигляді вектора довжиною  $|Z|$ . Кут між вектором і віссю X називається «фазовим кутом».

Електрохімічні процеси, пов'язані з електролітом / межею розділу фаз і окисно-відновними реакціями, моделюються / розраховуються у вигляді електричного кола (еквівалентної схеми), що включає електричні компоненти (резистори, конденсатори, котушки індуктивності). Опір розчину ( $R_s$ ), ємність подвійного електричного шару на поверхні електрода ( $C_{dl}$ ), опір перенесення заряду ( $R_{ct}$ ) та опір Варбурга ( $Z_w$ ) спрощено представлені на еквівалентній схемі Рендлса (рис. 2.14) [103]. Опір Варбурга є результатом дифузійного процесу, що відбувається на межі розділу електрод / електроліт. Експериментально ідеального конденсатора не існує, тому для моделювання цієї неідеальної поведінки ємності застосовують додатковий елемент, який називається елементом постійної фази ( $CPE$ ). Причинами цього є шорсткість поверхні, неоднорідність або поверхнева пористість досліджуваних матеріалів.

Електрохімічну імпедансну спектроскопію електродів на основі молібдату нікелю досліджували у трьохелектродних комірках з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12 в частотному діапазоні  $10^{-2}$  –  $10^5$  Гц при початковій напрузі комірки. Також за допомогою цього приладу вивчали температурні залежності електричних властивостей матеріалів в частотному діапазоні  $10^{-2}$  –  $10^5$  Гц при напрузі 0 В. Імпедансна спектроскопія є неруйнівним та водночас інформаційним методом, який дозволяє розділити внесок від електроактивних зерен та границь зерен нанокристалічного матеріалу. Дійсну складову питомої електропровідності визначали за формулою:  $\sigma = \frac{h}{Z'S}$ , де  $h$  – товщина зразка,  $Z'$  – дійсна частина питомого опору,  $S$  – площа поверхні досліджуваного зразка (діаметр становив 14 мм).

### Розділ 3. Структура та фізико-хімічні властивості молібдату нікелю

#### 3.1. Модифікація кристалічної структури $\text{NiMoO}_4$ , отриманого гідротермальним способом, ультразвуком та лазерним опроміненням

X-променева дифрактограма синтезованого молібдату нікелю та модифікованих ультразвуком і лазерним випромінюванням матеріалів представлена на рис. 3.1 [104, 105]. Вихідний гідрат позначили як  $\text{NiMoO}_4$ , модифікований ультразвуком протягом 15, 60 і 90 хвилин –  $\text{NiMoO}_4$ -15,  $\text{NiMoO}_4$ -60,  $\text{NiMoO}_4$ -90 відповідно, опромінений лазером протягом 5 хв потужністю лазера  $70 \text{ мДж/см}^2$  –  $\text{NiMoO}_4$ -L.

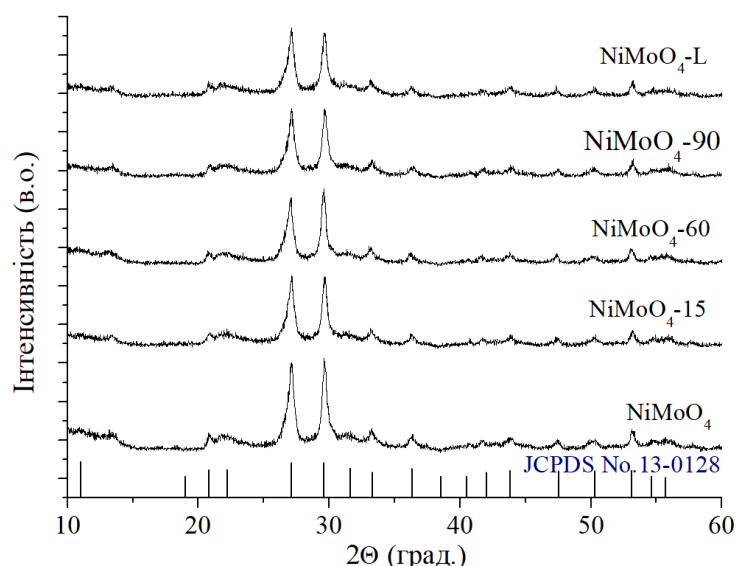


Рис. 3.1. X-променева дифрактограма вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого гідротермальним методом та модифікованого ультразвуком і лазерним опроміненням.

Дифракційні піки при 27,1, 29,6, 33,2 та  $36,4^0$  відповідають стандарту для  $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS Card No. 13-0128). В результаті гідротермального синтезу отримали гідратований  $\text{NiMoO}_4$  з триклінною кристалічною структурою, що належить до просторової групи  $P\bar{1}$ . Кристалічна структура гідрату  $\text{NiMoO}_4$  побудована з октаедрів  $\text{NiO}_6$  і  $\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})$ , в яких молекули води скоординовані з атомами нікелю, з'єднаних з  $\text{MoO}_4$  тетраедрами, а також

ґраткової води, не зв'язаної з іншими атомами і яка видаляється при нагріванні  $\text{NiMoO}_4$  гідрату до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3.2).

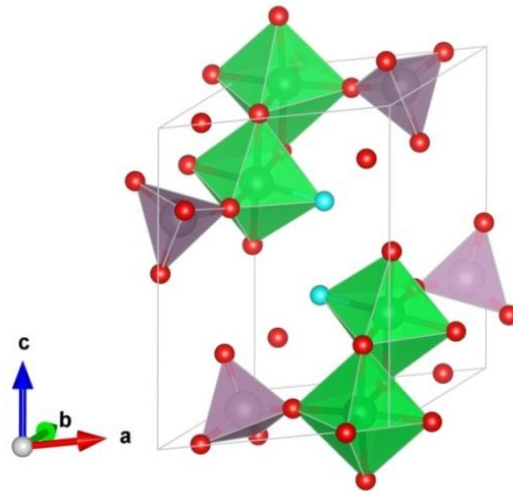


Рис. 3.2. Кристалічна структура гідрату  $\text{NiMoO}_4$  (фіолетові сфери позначають атоми Mo, зелені – Ni, червоні – O, голубі – координовані молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Середні розміри кристалітів / областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за формулою Дебая-Шеррера:

$$D = K\lambda / \beta \cos \Theta \quad (3.1),$$

де  $K$  – стала величина, яка називається параметром форми ( $K \approx 0,9$ ),  $\lambda$  – довжина хвилі  $\text{Cu-K}\alpha$  випромінювання,  $\beta$  – повна ширина на половині максимальної інтенсивності дифракційного піку (FWHM),  $\theta$  – кут, що відповідає положенню піку відповідного (hkl) напрямку. ОКР – це найменша частинка матеріалу, що має впорядковану кристалічну структуру, на якій X-промені розсіюються когерентно. Для вихідного та модифікованого ультразвуком матеріалу розміри ОКР, обчислені за формулою Дебая-Шеррера, становили 17 нм, а для лазерно-опроміненого – 18 нм.

В результаті дії ультразвуку та лазерного опромінення в гідраті  $\text{NiMoO}_4$  з'являються мікронапруження, що впливає на розміри кристалітів. Для оцінки цих параметрів було використано метод Вільямса-Холла (W-H) (рис. 3.3). Розмір кристаліту ( $D$ ) і мікронапруження ( $\epsilon$ ) сприяють уширенню лінії при X-променевої дифракції, які описуються таким співвідношенням 3.2 [106]:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3.2),$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі Cu-K $\alpha$  випромінювання,  $\varepsilon$  – індуковане мікронапруження в кристаліті,  $\beta$  – FWHM у радіанах.

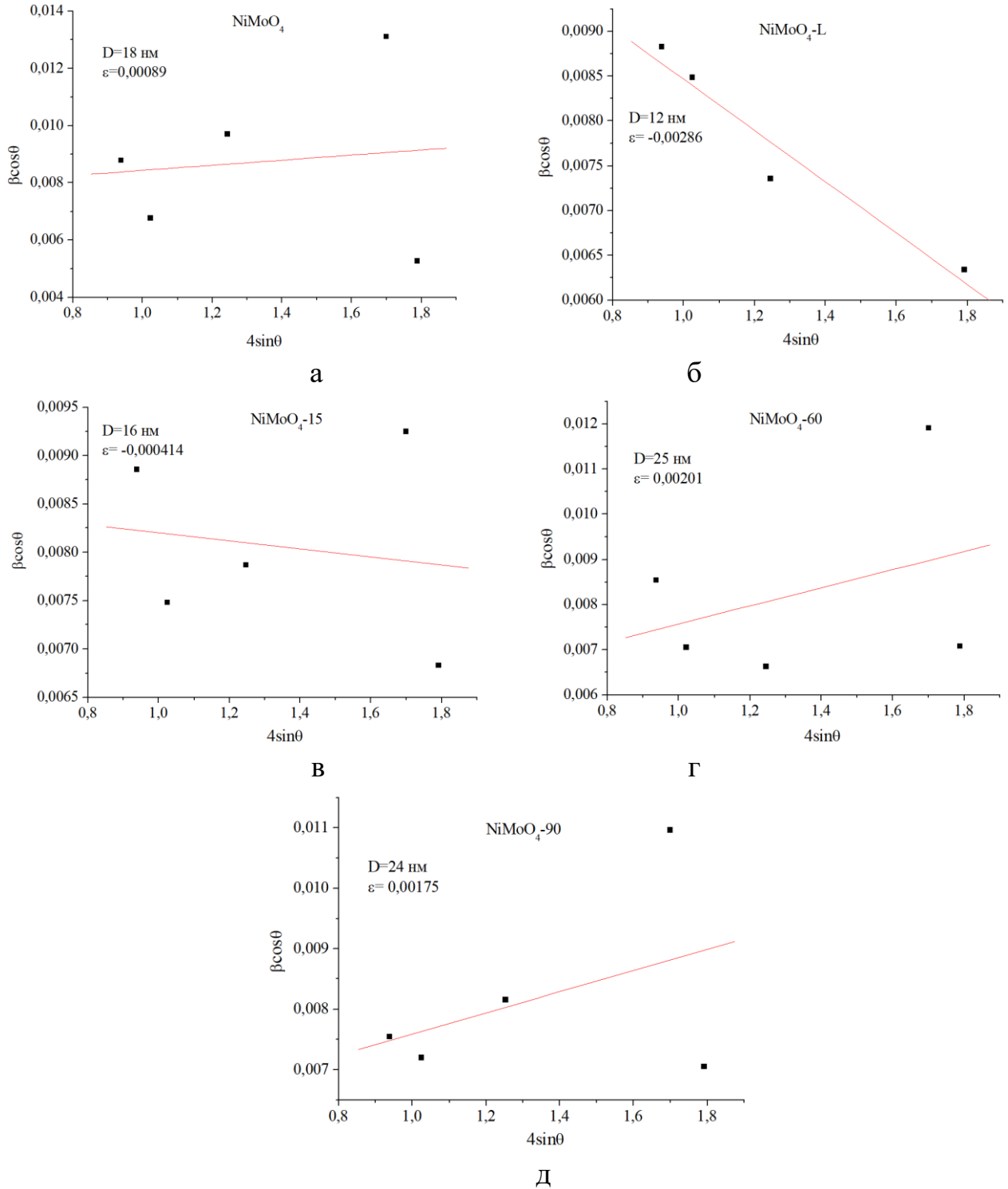


Рис. 3.3. Графіки Вільямса–Холла (а) вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та модифікованого (б) лазерним опроміненням і ультразвуком протягом (в) 15, (г) 60 та (д) 90 хвилин.

Щоб обчислити значення  $D$  і  $\varepsilon$  синтезованого та модифікованих  $\text{NiMoO}_4$ , будували залежності між  $\beta \cos\theta$  та  $4\sin\theta$ , як показано на рис. 3.3. Середній розмір кристалітів і мікронапруження отримано з нахилу та перетину прямої в результаті лінійної апроксимації.

Від'ємний нахил прямої вказує на мікродеформацію стиску в матеріалі [107]. Для  $\text{NiMoO}_4\text{-L}$  розмір ОКР зменшується, тоді як величина мікронапруження зростає в порівнянні з вихідним матеріалом, що вказує на збільшення густини структурних дефектів внаслідок лазерного опромінення. Порівняння розміру кристалітів, модифікованих ультразвуком  $\text{NiMoO}_4$ , показує, що розмір  $D$ , розрахований на основі графіка Вільямса–Холла, більший, ніж на основі співвідношення Дебая–Шеррера. Ця різниця в розмірі кристаліту в основному зумовлена наявністю мікронапружень в зразках.

### **3.2. Морфологія гідрату $\text{NiMoO}_4$ , модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням**

На рис. 3.4 представлені зображення поверхні гідрату  $\text{NiMoO}_4$ , отримані за допомогою СЕМ. Структура вихідного та лазерно-модифікованого матеріалів містить нанокластери, які складаються з нанострижнів. Стрижнеподібну морфологію  $\text{NiMoO}_4$  можна пояснити анізотропним ростом кристалів вздовж певних напрямків. Анізотропний ріст нанострижнів у безлігандній системі може бути пов'язаний з кількома параметрами, включаючи внутрішні структурні особливості конкретних граней, концентрацію прекурсорів та параметри гідротермального синтезу [108]. На початковому етапі синтезу під час змішування розчинів прекурсорів  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при кімнатній температурі утворюється пересичений розчин з великою кількістю дрібних кристалітів – процес нуклеації 1D  $\text{NiMoO}_4$  структури з подальшою кристалізацією. Більші частинки ростуть за рахунок менших через відмінність розмірів у розчині між більшими та меншими частинками, згідно з законом Гіббса-Томсона [109]. Під час гідротермального

синтезу  $\text{NiMoO}_4$  механізм росту кристалів включає селективну адсорбцію та осадження прекурсорів на гранях кристалів з найнижчою поверхневою енергією. У випадку стрижневої структури  $\text{NiMoO}_4$ , ймовірно, ріст кристала відбувався вздовж напрямку  $[001]$ , який відповідає витягнутому напрямку стрижневої структури.

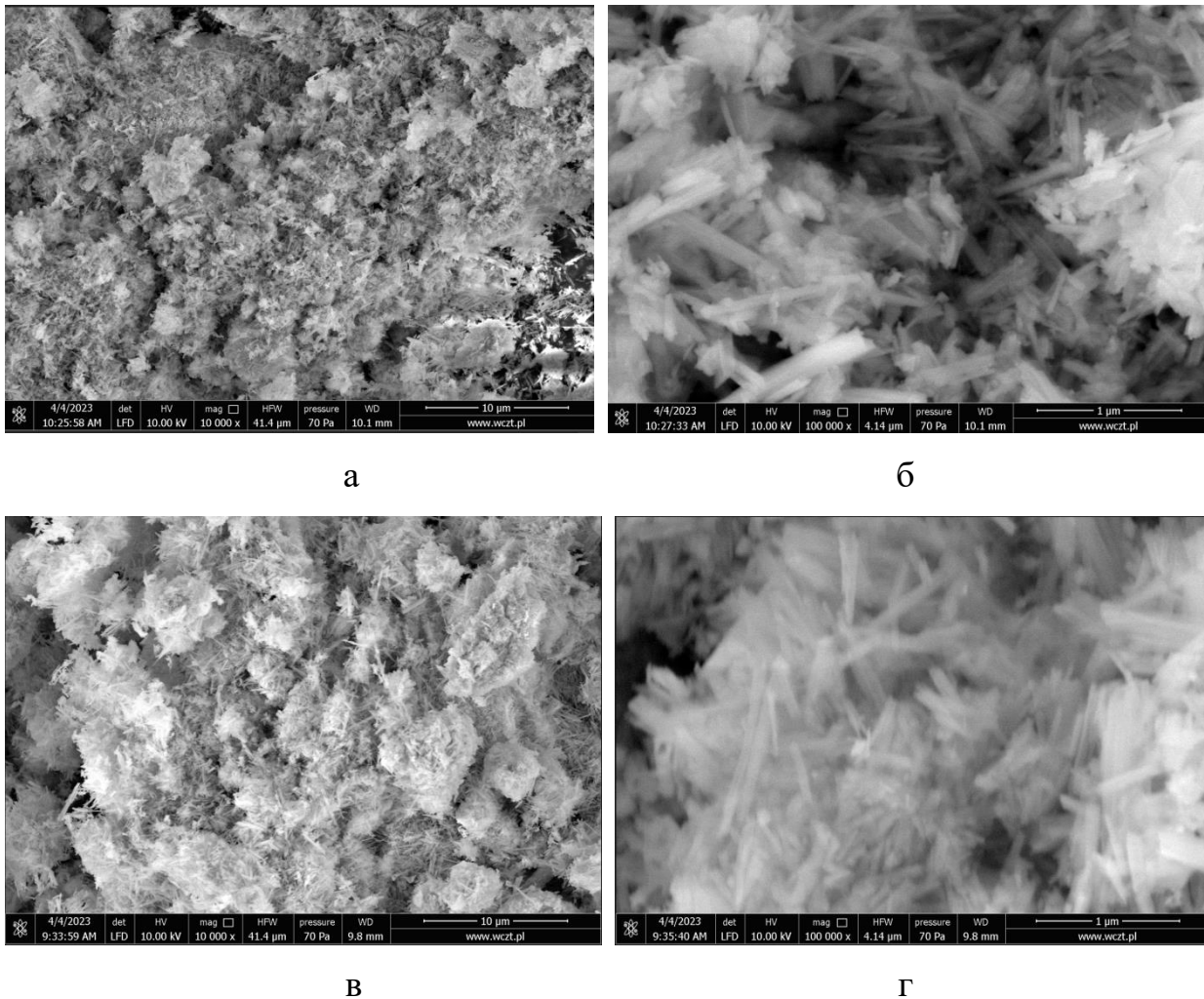


Рис. 3.4. СЕМ зображення вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого гідротермальним методом при збільшенні (а) 10 мкм та (б) 1 мкм, та лазерно-опроміненого при збільшенні (в) 10 мкм та (г) 1 мкм

Нанострижні вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  формують пучки з великою кількістю пор між ними (рис. 3.4 а, б). Після лазерного опромінення спостерігаємо зменшення розмірів нанострижнів та їх ущільнення (рис. 3.4 в, г). Загалом пориста структура може забезпечувати більшу площу поверхні для

проходження фарадеївських реакцій та швидкий транспорт іонів електроліту, що впливає на ефективність використання матеріалів.

Питому площу поверхні та пористість вихідного  $\text{NiMoO}_4$  гідрату та модифікованих ультразвуком протягом 60 хв та 90 хв зразків досліджували за аналізом ізотерм адсорбції та десорбції азоту [105]. Для трьох матеріалів спостерігається гістерезис IV типу в діапазоні  $P/P_0$  0,5–1,0 (рис. 3.5 а-в), що свідчить про існування мезопористої структури.

Значення питомої площі поверхні  $\text{NiMoO}_4$ , обчисленої за методом BET, представлені в таблиці 3.1. Питома площа поверхні вихідного молібдату нікелю становила  $31 \text{ м}^2/\text{г}$  і практично не змінилась для модифікованих ультразвуком матеріалів.

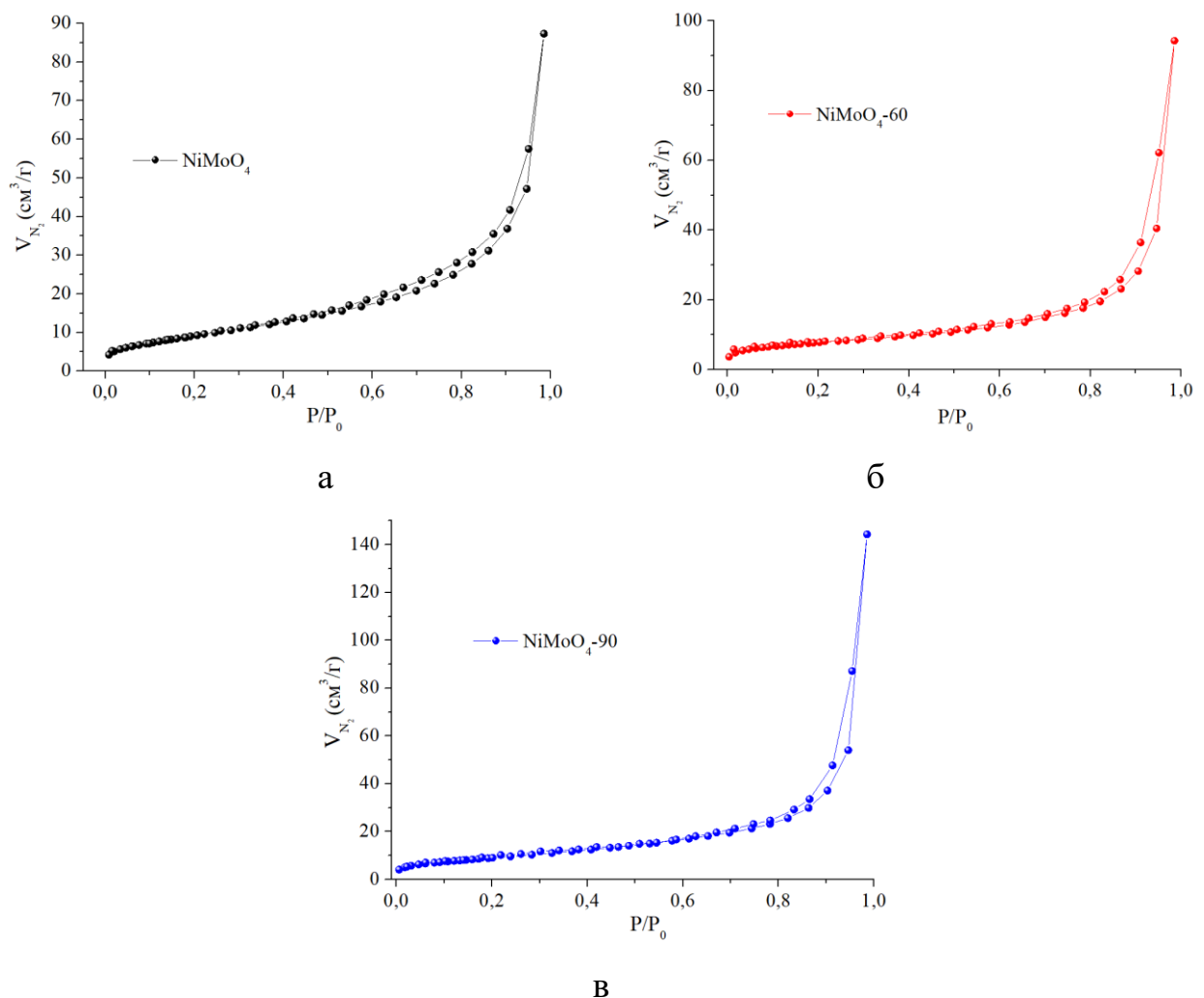


Рис. 3.5. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а) вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та модифікованих ультразвуком матеріалів протягом (б) 60 та (в) 90 хвилин.

Таблиця 3.1.

Структурно-адсорбційні характеристики вихідного молібдату нікелю та модифікованих ультразвуком протягом 60 і 90 хвилин

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{заг}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$d, \text{ нм}$
$\text{NiMoO}_4$	31	0,135	17,4
$\text{NiMoO}_4\text{-60}$	28	0,146	21
$\text{NiMoO}_4\text{-90}$	31	0,223	28,5

Спектри розподілу пор за розмірами, отримані методом ВЈН (рис. 3.6), підтверджують мезопористу структуру молібдатів нікелю та демонструють збільшення середнього діаметру пор від 17 нм вихідного молібдату нікелю до 28,8 нм модифікованого ультразвуком протягом 90 хв (табл. 3.1).

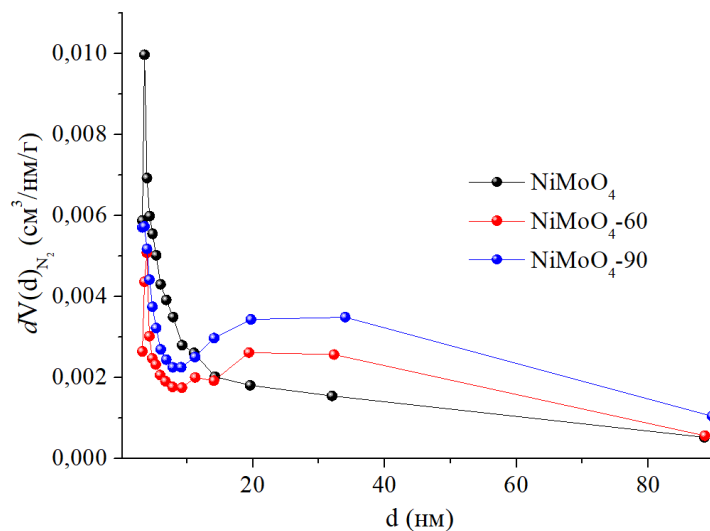


Рис. 3.6. Розподіли пор за розмірами, визначені методом ВЈН  $\text{NiMoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4\text{-60}$  та  $\text{NiMoO}_4\text{-90}$ .

Гістограми розподілу пор за розмірами, визначені методом DFT, вказують на широкий розподіл пор в межах 2-26 нм (рис. 3.7 а-в) та ріст загального об'єму мезопор з  $0,135 \text{ см}^3/\text{Г}$  до  $0,223 \text{ см}^3/\text{Г}$  при збільшенні часу ультразвукового впливу.



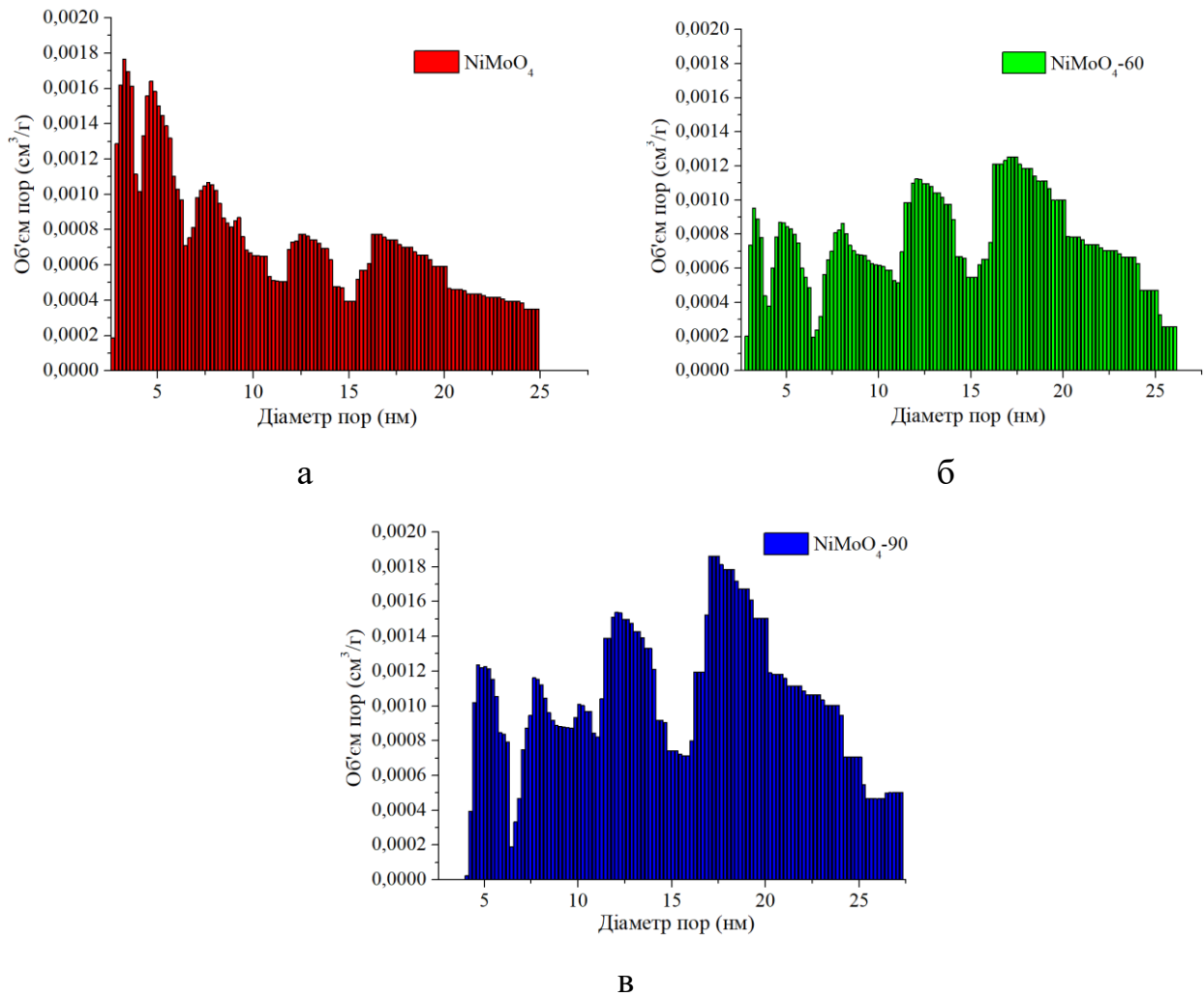


Рис. 3.7. Розподіли пор за розмірами, визначені методом DFT (а) NiMoO<sub>4</sub>, (б) NiMoO<sub>4</sub>-60 та (в) NiMoO<sub>4</sub>-90.

Таким чином, ультразвукове опромінення призводить до перерозподілу пор за розмірами, а саме: збільшується об'єм мезопор діаметром 20 - 28 нм у зразках, модифікованих протягом 60 та 90 хвилин (рис. 3.7 б, в). Це пов'язано з тим, що при частотах ультразвуку від 20 кГц до 50 кГц переважаючими є такі ефекти, як мікрострумені та ударні хвилі. Для розчинів з частинками розмірами меншими від 0,2 мкм формування мікроструменя неможливе на частотах 22 кГц. Тому в таких випадках виникають ударні хвилі, які надають прискорення твердим частинкам, завислим в рідині. Швидкості при зіткненнях між частинками можуть досягати сотень метрів в секунду, викликаючи злиття менших за діаметром пор або розширення існуючих.

### 3.3. Оптичні властивості гідрату $\text{NiMoO}_4$ , модифікованого лазерним опроміненням

Моди вібраційних коливань молібдатів нікелю поділяються на два типи: внутрішні, які виникають в результаті коливань в середині молекулярних іонних груп з нерухомим центром маси, та зовнішні, що спричинені рухом катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  відносно жорстких молекулярних іонних каркасів. Внутрішні вібраційні моди розтягу-стиску іонів молібдату проявляються в спектральному діапазоні  $700\text{-}961\text{ см}^{-1}$ , а моди згину в діапазоні  $275\text{-}500\text{ см}^{-1}$ . Для зовнішніх мод інтенсивність смуг в Раманівських спектрах суттєво залежить від типу руху (поступальний чи обертальний). Зареєстровані смуги в Раманівських спектрах від вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та модифікованого лазерним опроміненням матеріалу (рис. 3.8) добре узгоджуються з модами, які характерні  $\beta\text{-NiMoO}_4$  [68]. Це смуги з максимумами  $947, 870, 828$  та  $354\text{ см}^{-1}$ .

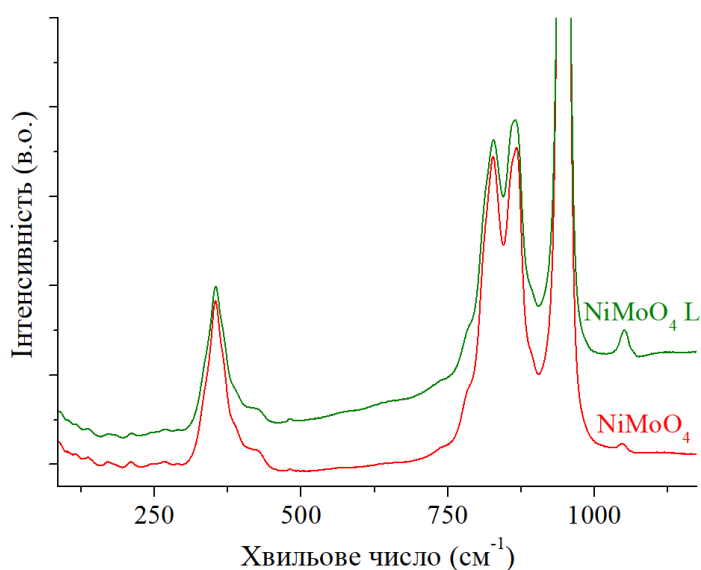


Рис. 3.8. Раман спектри гідратів  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4\text{ L}$ .

У першому наближенні в моделі внутрішньо-зовнішніх коливних мод впливом катіону  $\text{Ni}^{2+}$  на частотне положення внутрішніх мод можна знехтувати [110], оскільки частково ковалентний зв'язок між катіонами  $\text{Ni}^{2+}$  і атомами оксигену  $[\text{MoO}_6]^{2-}$  і  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  комплексів практично не впливає на силові константи внутрішніх коливань. Також у Раманівських спектрах гідратів

zareєстровано смугу слабкої інтенсивності при  $1050\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3.8), появу якої можна пов'язати з коливанням мод згину координованої води [111].

Теоретико-груповий аналіз передбачає  $42A_g$  Раман моди  $39 A_u$  ІЧ мод для просторової групи  $P\bar{1}$  [112]. Раман-активні моди цієї структури можуть бути розкладені згідно з незвідним представленням точкової групи  $C_1$  як  $3A_g+3A_u$ ,  $A_g$  – незвідне представлення, що вказує на невідроджений стан, симетричний до головної осі та до центру інверсії,  $A_u$  – невідроджений стан, симетричний до головної осі та антисиметричний щодо центру інверсії. Для гідрату молібдат нікелю всі іони Ni, Mo та O є в  $2i$  позиціях Вайскоффа з точковою групою  $C_1$  (табл. 3.2). Останні два атоми кисню пов'язані з водою, які представляють  $6 A_g$  мод, тому для  $NiMoO_4$  очікується 36 раманівських смуг у низькочастотній області (нижче  $1000\text{ cm}^{-1}$ ).

Таблиця 3.2.

Теоретико-груповий аналіз триклінної кристалічної структури  $NiMoO_4$

Атом	Позиція Вайскоффа	Симетрія	Представлення
Ni(1)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
Ni(2)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
Mo(1)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
Mo(2)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(1)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(2)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(3)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(4)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(5)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(6)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(7)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O(8)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O <sub>H2O</sub> (9)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$
O <sub>H2O</sub> (10)	$2i$	$C_1$	$3A_g+3A_u$

Для детальнішого вивчення Раманівських спектрів гідратів  $\text{NiMoO}_4$  здійснено їх багатопікову апроксимацію набором контурів Лоренца (рис. 3.9).

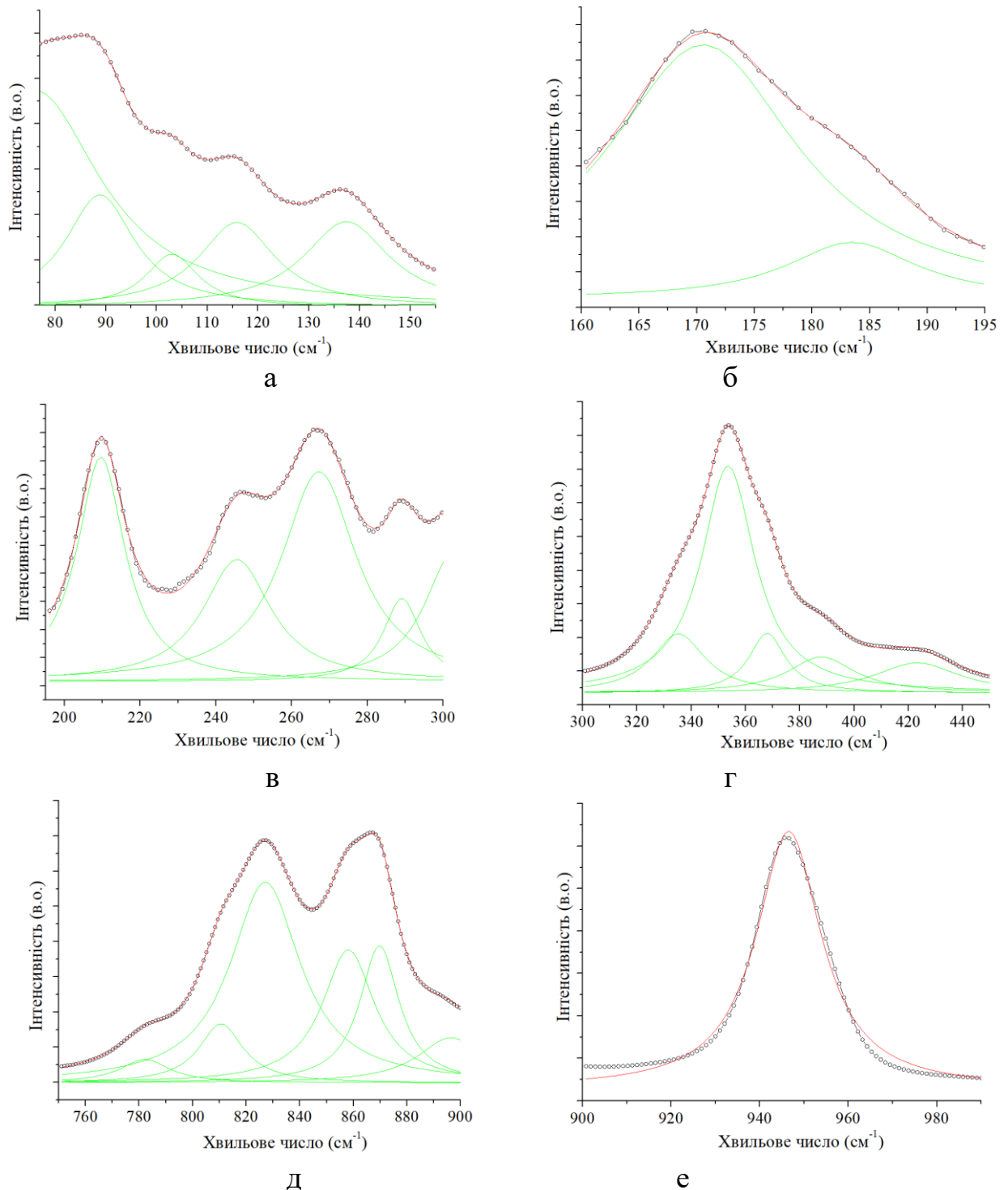


Рис. 3.9. Раман спектр вихідного  $\text{NiMoO}_4$ : (а)  $70\text{-}160\text{ cm}^{-1}$ ; (б)  $160\text{-}195\text{ cm}^{-1}$ ; (в)  $195\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ; (г)  $300\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ ; (д)  $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ; (е)  $900\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ . Точки відповідають експериментальним даним; суцільні червоні лінії отримані шляхом підгонки теоретичного спектра до експериментального; зелені лінії відповідають окремим смугам, що описуються лоренціанами.

У таблиці 3.3 наведені частотні положення, напівширини (FWHM), інтегральні інтенсивності основних Раман смуг гідрату молібдату нікелю вихідного та модифікованого лазерним опроміненням.

Таблиця 3.3.

Параметри Раман смуг гідрату вихідного NiMoO<sub>4</sub> та NiMoO<sub>4</sub> лазерно-опроміненого

NiMoO <sub>4</sub>			NiMoO <sub>4</sub> L		
<i>Хвильове число (см<sup>-1</sup>)</i>	<i>FWHM (см<sup>-1</sup>)</i>	<i>Інтенсивність (від.один.*10<sup>6</sup>)</i>	<i>Хвильове число (см<sup>-1</sup>)</i>	<i>FWHM (см<sup>-1</sup>)</i>	<i>Інтенсивність (від.один.*10<sup>6</sup>)</i>
<b>137</b>	21	0,06	<b>137</b>	19	0,05
<b>210</b>	15	0,04	<b>209</b>	12	0,02
<b>289</b>	12	0,01	<b>287</b>	12	0,01
<b>335</b>	24	0,3	<b>336</b>	23	0,3
<b>354</b>	24	1,3	<b>354</b>	25	1,1
<b>368</b>	16	0,2	<b>368</b>	18	0,2
<b>423</b>	38	0,3	<b>423</b>	67	0,7
<b>459</b>	14	0,004	<b>459</b>	14	0,004
<b>811</b>	20	0,5	<b>811</b>	22	0,5
<b>827</b>	32	2,8	<b>828</b>	34	2,4
<b>870</b>	18	1,1	<b>870</b>	19	0,9
<b>897</b>	30	0,6	<b>897</b>	36	0,7
<b>947</b>	18	8,5	<b>947</b>	18	7,1

На рис. 3.10 представлені чотири нормальні моди коливань тетраєдрів MoO<sub>4</sub>, які є активними в Раманівських спектрах [113]. Для більшості сполук діють загальні частотні правила  $\nu_3 > \nu_1$  і  $\nu_2 > \nu_4$ . Слід зазначити, що частоти  $\nu_2$  і  $\nu_4$  зазвичай занадто близькі, щоб їх можна було спостерігати як окремі смуги в Раман спектрах.

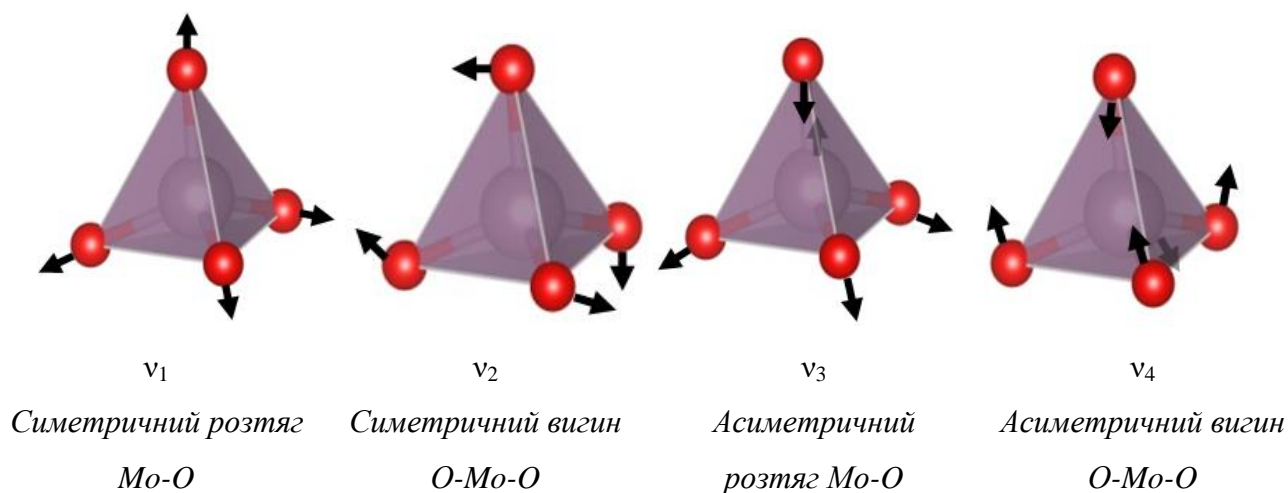


Рис. 3.10. Нормальні моди коливань в  $\text{MoO}_4$  тетрадрах

У Раманівських спектрах гідратів молібдатів нікелю наявний інтенсивний пік при  $947 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає симетричним коливанням розтягу ( $v_1$ ) іонів молібдену в тетраедричній координації атомів оксигену і є характерним для багатьох молібдатів. Смуги з максимумами при  $897$ ,  $870$ ,  $827$  і  $811 \text{ см}^{-1}$  відповідають модам асиметричного розтягу ( $v_3$ ) зв'язків O-Mo-O. Смуги з максимумами при  $459$ ,  $423$ ,  $368$  та  $354 \text{ см}^{-1}$  відповідають модам асиметричного згину ( $v_4$ ), а смуги при  $335$  та  $289 \text{ см}^{-1}$  симетричним модам згину ( $v_2$ ). Смуги з максимумами  $210 \text{ см}^{-1}$  – зовнішнім модам обертання, а з  $137 \text{ см}^{-1}$  – модам поступальних рухів.

Частотне положення деяких спектральних смуг лазерно-опроміненого матеріалу незначно (на  $1\text{-}5 \text{ см}^{-1}$ ) зміщується у високочастотну область порівняно з вихідним  $\text{NiMoO}_4$  (табл. 3.3). Зміщення положення смуг зумовлене механічними напруженнями у кристалі [114]. У нашому випадку, ймовірно, відбувається зменшення інтегральної інтенсивності смуг порівняно з вихідним матеріалом, що спричинено появою структурних дефектів після лазерного опромінення, а також зменшенням вмісту структурних одиниць, які дають внесок у відповідні Раманівські смуги.

На рис. 3.11 представлено інфрачервоний спектр гідрату  $\text{NiMoO}_4$ . Низькочастотні піки поглинання при  $726\text{-}732 \text{ см}^{-1}$  відносять до деформаційних коливань Mo-O. Смуги поглинання при  $881\text{-}877 \text{ см}^{-1}$  виникають у результаті

коливань розтягу системи Мо-О-Мо. Максимуми при 957-961  $\text{cm}^{-1}$  обумовлені розтягом зв'язку Мо-О.

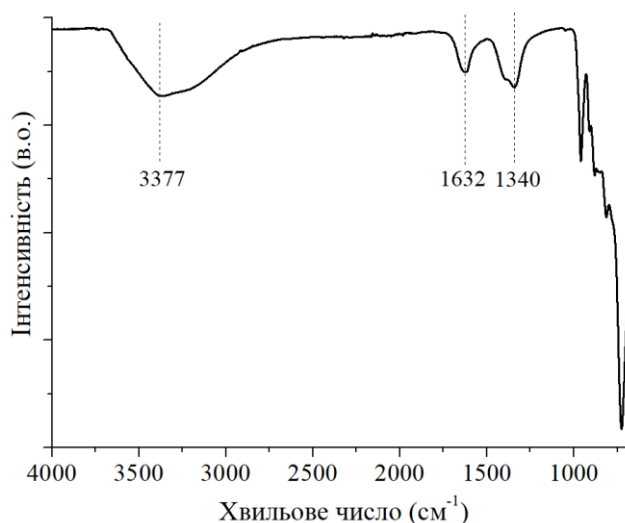


Рис. 3.11. ІЧ спектр  $\text{NiMoO}_4$  гідрату.

Структура гідрату молібдату нікелю містить координовану і ґраткову воду. Лібраційні моди координованої води проявляються в коливаннях згину, дві з яких проявляються в низькочастотних ІЧ спектрах. Це маятникові і віяльні деформаційні коливання. Крутильні вібраційні коливання координованої води активні в Раманівському спектрі [115]. Піки поглинання, що спостерігаються при 1632 та 3377  $\text{cm}^{-1}$ , можна віднести до коливань розтягу О-Н зв'язків молекул води, наявних у структурі гідрату  $\text{NiMoO}_4$ .

#### **3.4. Вплив ультразвуку та лазерного випромінювання на електричні властивості $\text{NiMoO}_4$**

Частотні залежності дійсної складової імпедансу в температурному діапазоні 25-200  $^{\circ}\text{C}$  вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та матеріалів модифікованих ультразвуком і лазерним опроміненням представлені на рис. 3.12. Значення  $Z'$  у всіх зразках безперервно зменшується зі збільшенням частоти і стає частотно-незалежним при частоті більшій, ніж  $10^3$  Гц. Вищі значення дійсної складової імпедансу на низьких частотах пояснюються поляризацією просторового заряду

під дією прикладеного електричного поля і, як наслідок цього, уповільненим відгуком матеріалу на прикладене зовнішнє змінне електричне поле. Для лазерно-опроміненого молібдату нікелю значення  $Z'$  практично співмірне з вихідним  $\text{NiMoO}_4$  (рис. 3.12 а, б), тоді як для модифікованого ультразвуком матеріалу значно зростає (рис. 3.12 в).

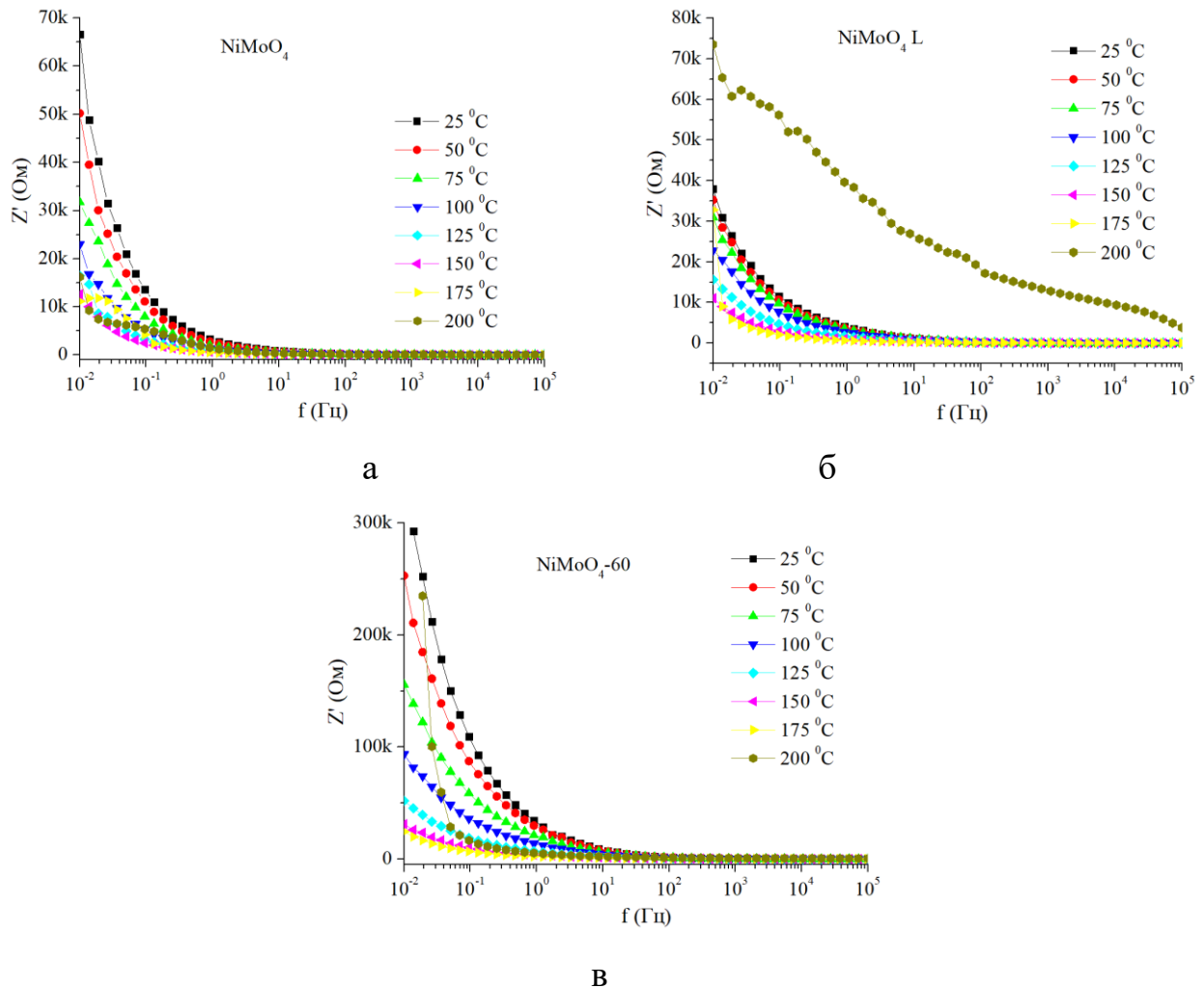


Рис. 3.12. Частотні залежності дійсної складової імпедансу ( $Z'$ ) при різних температурах для вихідного гідрату (а)  $\text{NiMoO}_4$ , (б) лазерно-опроміненого та (в) модифікованого ультразвуком протягом 60 хвилин.

У напівпровідниках на рух носіїв заряду можуть впливати процеси розсіювання, що, ймовірно, пояснює значне сповільнення відгуку  $\text{NiMoO}_4$ , модифікованого ультразвуком на низьких частотах. Зі збільшенням частоти електричного поля час, доступний для реакції диполів, зменшується, відповідно



поляризаційні ефекти стають менш значущими, що призводить до зменшення дійсної складової імпедансу. На частотах вищих за  $10^3$  Гц відгук матеріалу стабілізується, і  $Z'$  стає частотно-незалежним.

У спектрі уявної складової імпедансу вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  наявні піки при температурах 175 і 200 °С, які зміщуються до вищих частот при рості температури (рис. 3.13 а).

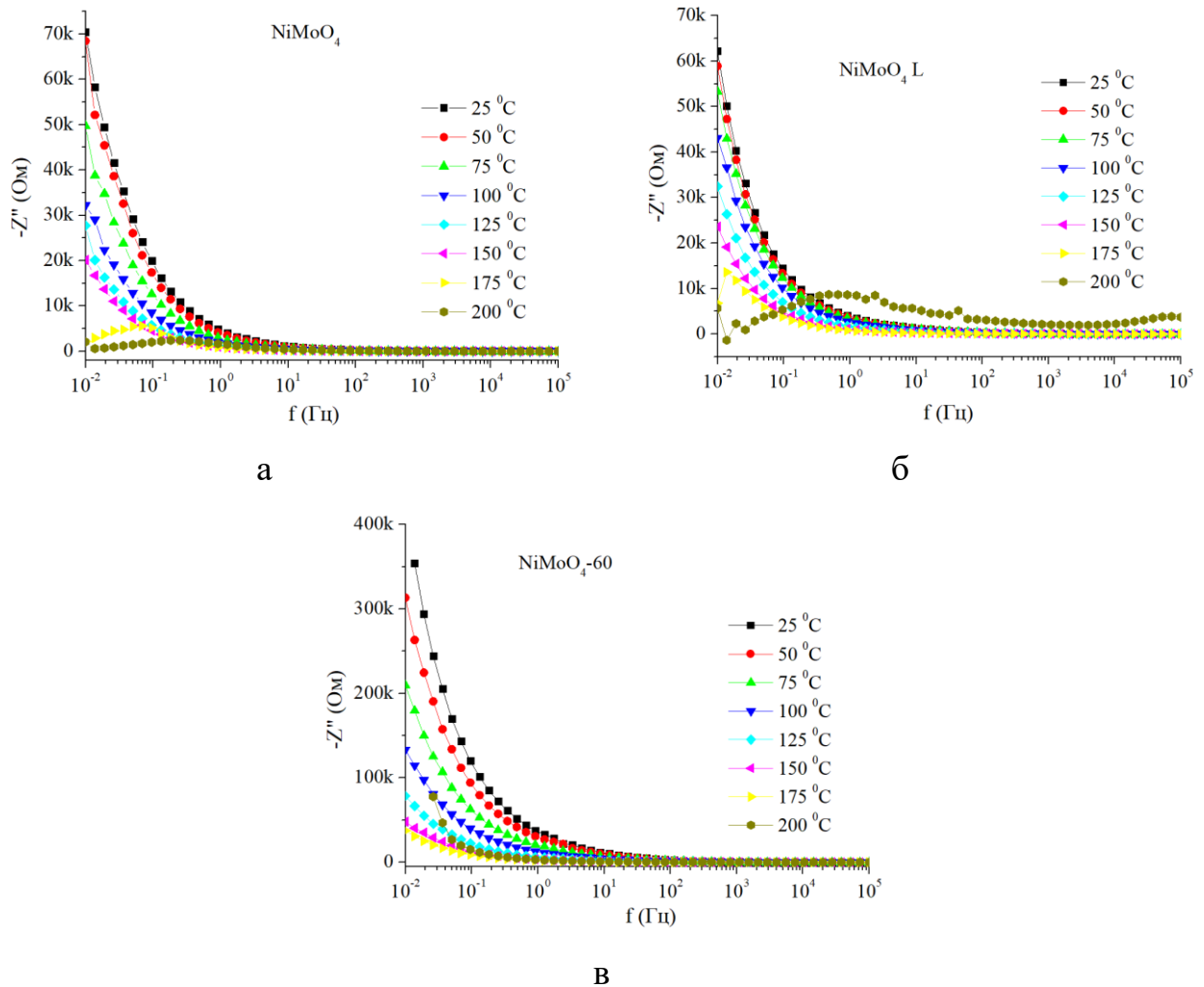


Рис. 3.13. Частотні залежності уявної складової імпедансу ( $Z''$ ) при різних температурах для вихідного гідрату (а)  $\text{NiMoO}_4$ , (б) лазерно-опроміненого та (в) модифікованого ультразвуком протягом 60 хвилин.

Зміщення й уширення піку передбачає існування процесів електричної релаксації. Час релаксації вказує, як швидко носії заряду або диполі в матеріалі можуть реагувати на зміни зовнішнього електричного поля, і визначається як

$\tau = \omega_{max}^{-1}$ , де  $\omega_{max}$ , частота, на якій виникає максимум уявної складової імпедансу. Час релаксації для вихідного гідрату  $NiMoO_4$  становив 2,27 і 0,66 с при температурах 175 і 200 °С відповідно. Для лазерно-опроміненого гідрату  $NiMoO_4$  час релаксації дорівнює 0,34 с при температурі 200 °С (рис. 3.13 б). З підвищенням температури час релаксації зменшується через збільшення рухливості носіїв заряду і зменшення енергії зв'язку, що дозволяє швидше переорієнтуватися і реагувати на зовнішнє електричне поле. Відсутність чітких піків на уявній складовій імпедансу для модифікованого ультразвуком матеріалу (рис. 3.13 в) може вказувати на усереднення відгуків через неоднорідності в структурі, спричинені ультразвуком.

Діаграми Найквіста вихідного гідрату  $NiMoO_4$ ,  $NiMoO_4-60$  та  $NiMoO_4 L$  в температурному діапазоні 25-200 °С представлені на рис. 3.14. Імпедансні криві утворюють дуги півкіл, що часто спостерігається при аналізі структурно неупорядкованих матеріалів при невисоких температурах [116]. В загальному імпедансні характеристики можуть дати інформацію про вплив зерен та границь зерен у матеріалі. Відповідно кожен компонент полікристалічного матеріалу, а саме зерна та границі зерен, можна змодельовати RC контурами, з'єднаними послідовно. Відомо, що високочастотна область пов'язана з зернами, в той час як низькочастотна – з границями зерен [117].

Для оцінки впливу внеску зерен та границь зерен на загальну електричну поведінку вихідного гідрату  $NiMoO_4$  здійснено моделювання експериментальних даних (рис. 3.14 а) параметрами еквівалентної електричної схеми з використанням програмного забезпечення ZView 2. Найкраще наближення отримали при моделюванні залежностей ЕЕС, представленою на рис. 3.14 г, яка включає елемент  $R_0$ , що відповідає опору підвідних контактів, ділянку  $R_g//C_g$  послідовно з'єднану з фрактальною ємністю  $CPE$ , що характеризує електродну поляризацію. Елемент постійної фази  $CPE$  визначається як:

$$Z_{CPE1} = [A_0(j\omega^p)]^{-1} \quad (3.3),$$

де  $A_0 = A/\cos(n\pi/2)$  і  $j = \sqrt{-1}$ .  $A$  і  $p$  – температурно-залежні параметри. Значення  $p$  знаходиться між 0 і 1 ( $p = 1$  для ідеального конденсатора та  $p = 0$  для ідеального резистора).

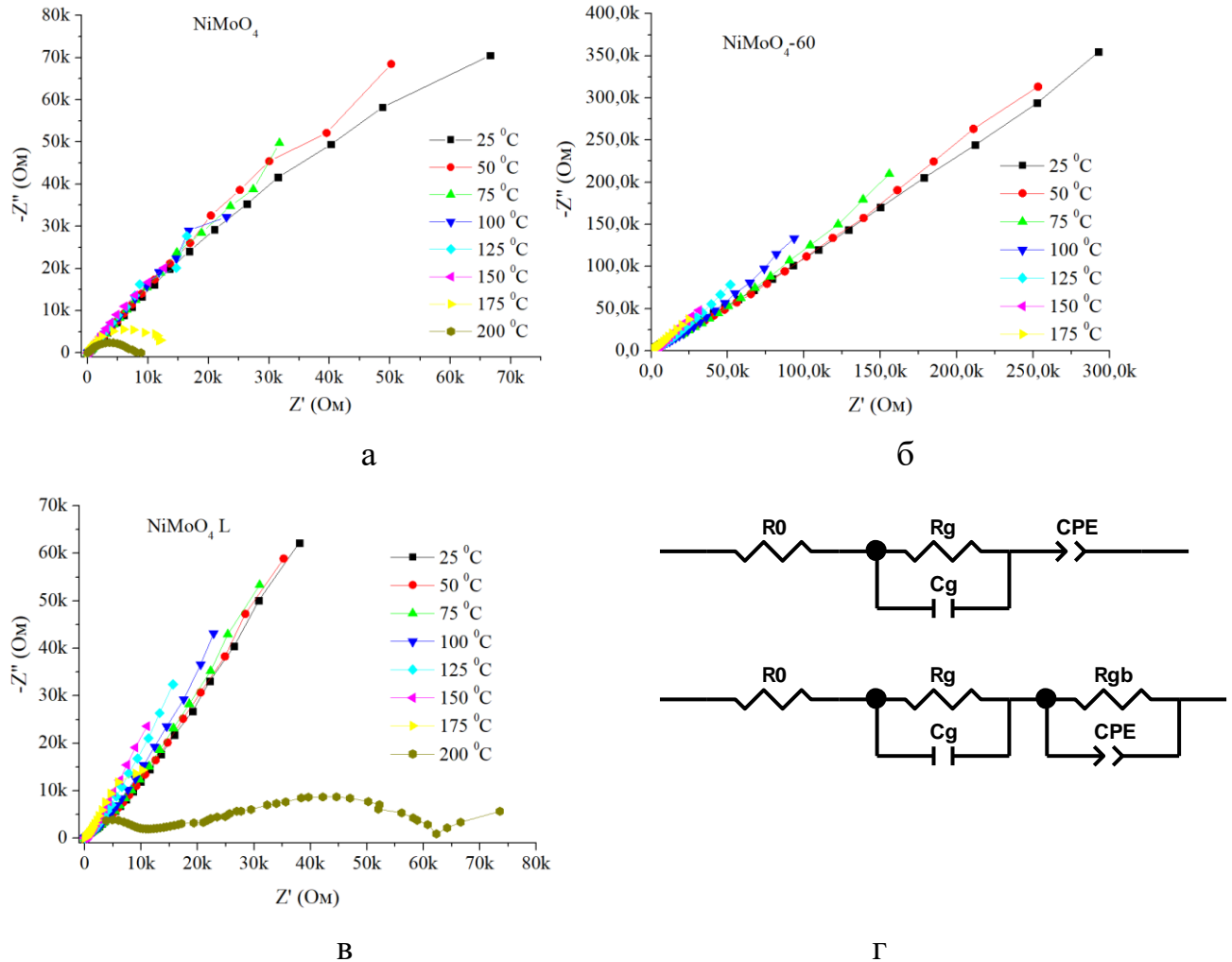


Рис. 3.14. Діаграми Найквіста вихідного гідрату (а) NiMoO<sub>4</sub>, (б) NiMoO<sub>4</sub>, модифікованого ультразвуком та (в) NiMoO<sub>4</sub> лазерно-опроміненого в діапазоні 25-200 °С. (г) Еквівалентні електричні схеми для вихідного гідрату NiMoO<sub>4</sub>.

Параметри еквівалентної схеми представлені в таблиці 3.4. Наявність одного півкола і відповідно паралельної ділянки  $R_g//C_g$  вказує на неможливість розділення внеску від напівпровідних зерен у високочастотній області і непровідних границь зерен в середньочастотній області в загальний опір досліджуваних матеріалів. Для вихідного гідрату NiMoO<sub>4</sub> при температурі 200 °С еквівалентна електрична схема включає елемент  $R_{gb}$ , що відповідає опору

границь зерен, причому опір границь зерен вищий, ніж опір зерен, що є характерним для багатьох оксидів металів [118].

Таблиця 3.4.

Параметри еквівалентної схеми для вихідного гідрату NiMoO<sub>4</sub>

<b>T (°C)</b>	<b>R<sub>g</sub>/R<sub>gb</sub> (Ом)</b>	<b>C<sub>g</sub> (Ф)</b>	<b>CPE-P</b>
<b>25</b>	43880	0,00080	0,60
<b>50</b>	25640	0,00070	0,60
<b>75</b>	20084	0,00055	0,58
<b>100</b>	19880	0,00069	0,57
<b>125</b>	19370	0,00067	0,55
<b>150</b>	17183	0,00070	0,54
<b>175</b>	375	0,00036	0,50
<b>200</b>	2310/5755	0,00021	0,57

Температурна залежність електропровідності при постійному струмі ( $\sigma_{dc}$ ) для вихідного та модифікованого NiMoO<sub>4</sub> в температурному діапазоні 25-150 °C є типовою для напівпровідникових матеріалів (рис. 3.15 а). Для вихідного NiMoO<sub>4</sub> при кімнатній температурі  $\sigma_{dc}$  становить  $4 \cdot 10^{-5}$  См/м, тоді як лазерно-опроміненого –  $3,7 \cdot 10^{-5}$  См/м. Ультразвуковий вплив протягом 15 хв призводить до росту  $\sigma_{dc}$  до  $1,6 \cdot 10^{-4}$  См/м, однак триваліша дія ультразвуку знижує питому електропровідність матеріалу. Нижчу провідність гідрату NiMoO<sub>4</sub>, модифікованого ультразвуком протягом 60 хв, можна пояснити зменшенням рухливості носіїв заряду, що приводить до збільшення опору границь зерен і знижує ймовірність переходу електронів через них.

Енергія активації ( $E_{dc}$ ) на постійному струмі – енергія, необхідна для переміщення носіїв заряду із валентної зони в зону провідності або для подолання потенційних бар'єрів. Енергію активації на постійному струмі можна обчислити за рівнянням Арреніуса:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{dc}}{kT}\right) \quad (3.4),$$

де  $E_{dc}$  – енергія активації,  $k$  – стала Больцмана,  $\sigma_0$  – стала величина,  $T$  – температура. Для цього побудовано залежності  $\ln\sigma_{dc}$  від  $1/T$  та здійснено їх лінійну апроксимацію в інтервалі 25-150 °С (рис. 3.15 б).  $E_{dc}$  обчислювали за формулою 3.5:

$$E_{dc} = -1000bk / e \quad (3.5)$$

$b$  – коефіцієнт нахилу,  $k$  – стала Больцмана,  $e$  – заряд електрона.

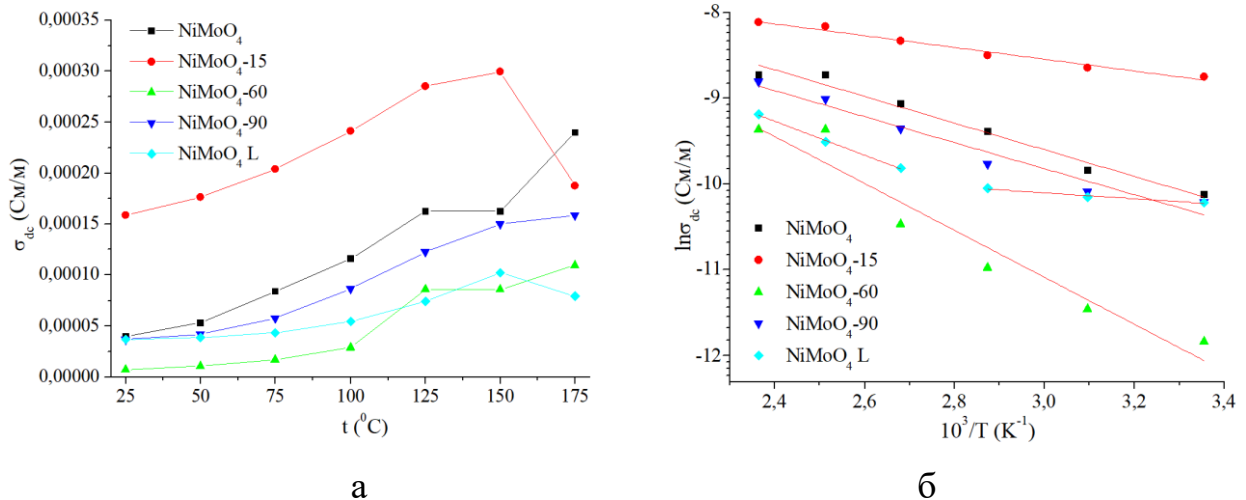


Рис. 3.15. (а) Температурна залежність dc електропровідності та (б) залежності  $\ln\sigma_{dc}$  від  $1000/T$  для  $\text{NiMoO}_4$  вихідного, модифікованого ультразвуком та лазерно-опроміненого.

У результаті отримали значення енергії активації 0,13 еВ для вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та 0,03 еВ в діапазоні 25-75 °С та 0,17 еВ при 100-150 °С для лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$ . Для лазерно-опроміненого матеріалу має місце активація дефектів при підвищенні температури, які можуть діяти як пастки для носіїв заряду, що і призводить до збільшення енергії активації. Енергія активації для модифікованого ультразвуком  $\text{NiMoO}_4$  становила: 0,06, 0,24 та 0,13 еВ при 15, 60 та 90 хв відповідно.

Температурні залежності дійсної складової електропровідності ( $\sigma_{ac}$ ) зразків вихідного  $\text{NiMoO}_4$ , модифікованих ультразвуком протягом 15, 60 та 90 хв і лазерно-опроміненого при частоті змінного поля  $10^2$ - $10^5$  Гц, представлені на рис. 3.16. Як і для вихідного гідрату молібдату нікелю, так і для

модифікованих ультразвуком зразків спостерігається спад питомої електропровідності в діапазоні 175-200 °С, що пов'язано з активацією механізму розсіювання носіїв заряду на атомах кристалічних ґраток.

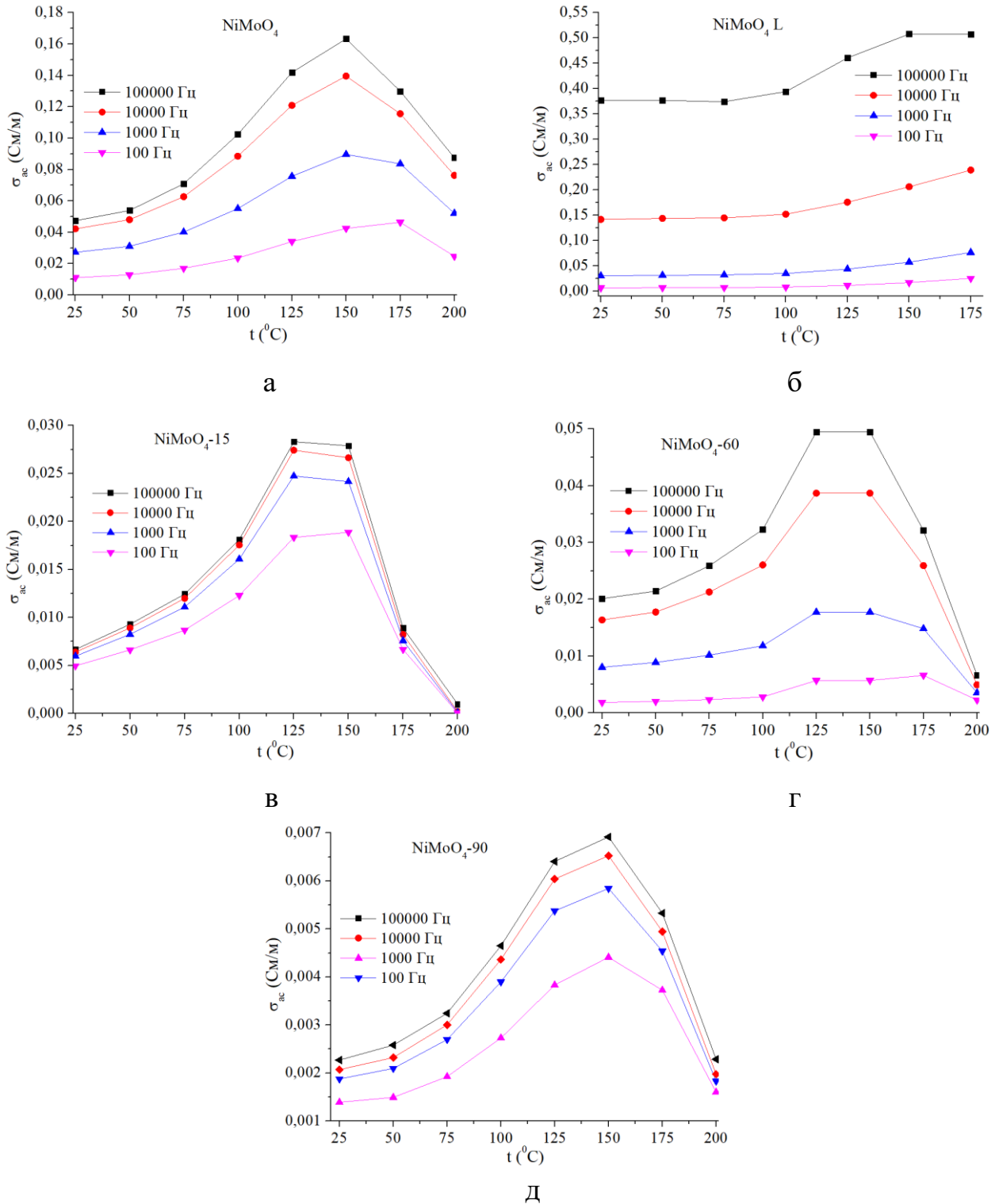


Рис. 3.16. Температурна залежність провідності на змінному струмі молібдату нікелю: (а) вихідного; (б) лазерно-опроміненого; модифікованого ультразвуком протягом (в) 15, (г) 60 та (д) 90 хвилин.

Зокрема,  $\text{NiMoO}_4$  є бінарним оксидом, який має вищі ступені окислення Ni та Mo в якості точкових дефектів, які можуть займати міжвузлові положення або заміщати інші атоми та вакансії. У високочастотному діапазоні ( $10^4$ - $10^5$  Гц) вищу питому провідність має  $\text{NiMoO}_4$ -60 (рис. 3.16 г), тоді як при частотах  $10^2$ - $10^3$  Гц –  $\text{NiMoO}_4$ -15 (рис. 3.16 в). Питома провідність  $\text{NiMoO}_4$ -90 є найнижчою у всьому частотному діапазоні (рис. 3.16 д). Для лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$  питома електропровідність зростає у всьому температурному діапазоні (рис. 3.16 б). Лазерний вплив може викликати швидке нагрівання та охолодження матеріалу, що призводить до росту дефектності структури, таким чином збільшуючи мобільність носіїв заряду і відповідно провідність.

Для отримання інформації про динаміку носіїв заряду та встановлення природи механізмів переносу заряду в молібдаті нікелю досліджено частотну залежність дійсної складової провідності на змінному струмі (рис. 3.17 а-в). Зв'язок між провідністю та частотою прикладеного поля описується таким рівнянням [119]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (3.6),$$

де  $\sigma_{dc}$  – частотно-незалежна провідність,  $A$  – стала величина, яка залежить від температури і визначає ступінь поляризації,  $\omega$  – кутова частота та  $s$  – показник степеня ( $0 < s < 1$ ), що представляє ступінь взаємодії між рухомими носіями заряду та оточуючими їх ґратками. При значенні  $s < 1$  електропровідність регулюється стрибковим механізмом носіїв заряду між локалізованими станами або дефектами в матеріалі шляхом тунелювання через потенціальний бар'єр. Використовуючи цей закон, графіки провідності скореговано за допомогою методу нелінійної апроксимації кривих. Зміна показника  $s$  для матеріалів зі зміною температури представлена на вкладці рис. 3.17 а, б для  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4$ -60 і на рис. 3.17 г для  $\text{NiMoO}_4$  L. Числове значення показника степеня  $s$  та його температурна поведінка визначають домінуючий механізм провідності в матеріалі. Існує декілька теоретичних моделей, що пояснюють механізми ас-провідності [120].

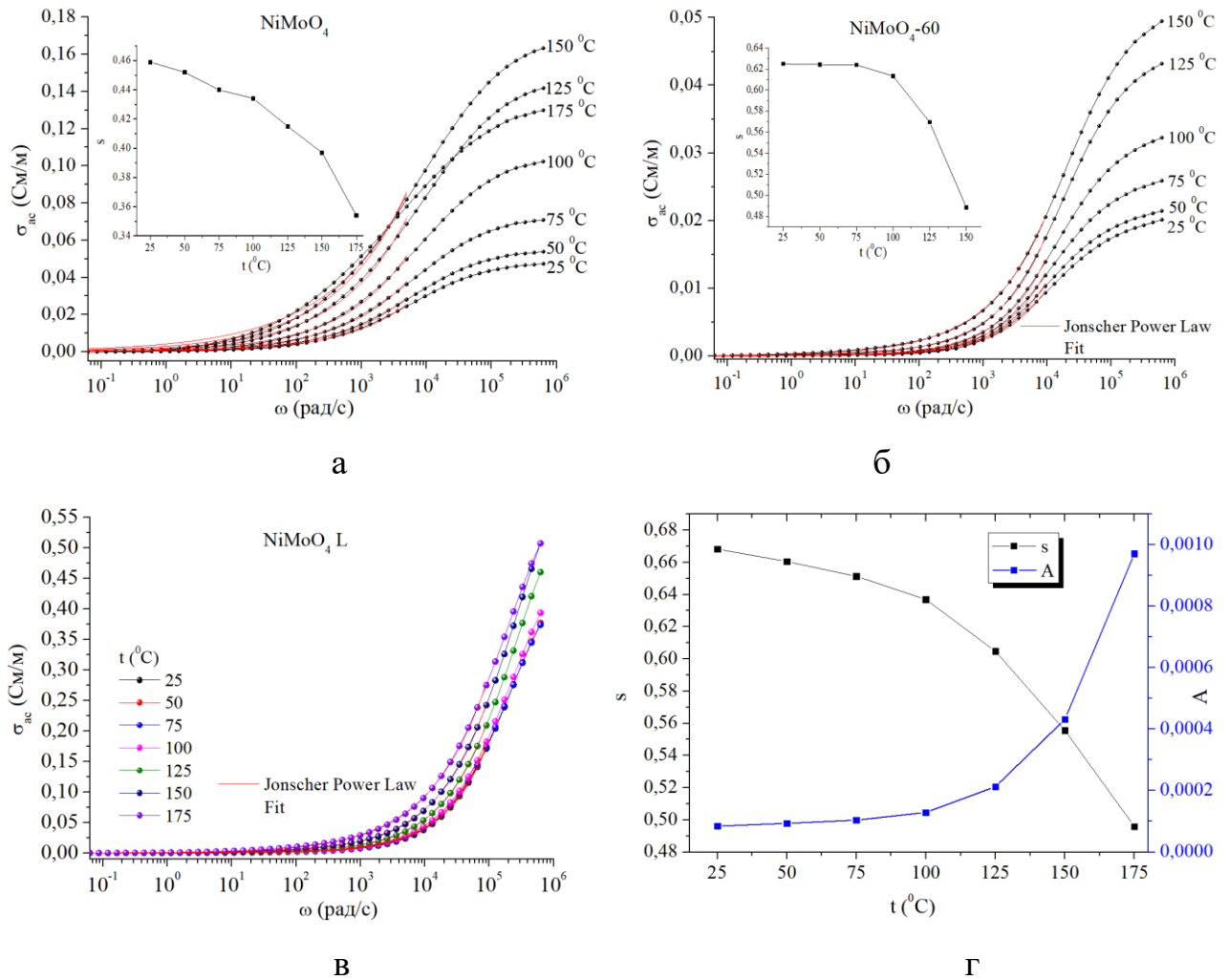


Рис. 3.17. Залежність електропровідності при різних температурах (а) гідрату NiMoO<sub>4</sub>, (б) модифікованого ультразвуком протягом 60 хв та (в) лазерно-опроміненого. (г) Залежність показника степеня та сталої Джоншера від температури лазерно-опроміненого NiMoO<sub>4</sub>

Для квантово-механічної моделі тунелювання частотний показник  $s$  рівний або близький до 0,8 і дещо збільшується при рості температури або не залежить від температури. Для моделі тунелювання малих поляронів показник  $s$  збільшується з ростом температури. В моделі тунелювання великих поляронів показник  $s$  залежить як від температури, так і від частоти. Крім того,  $s$  зменшується при рості температури до мінімального значення при певній температурі, а потім продовжує збільшуватись при рості температури. Модель корельованих бар'єрних перескоків передбачає однополярні або біполярні



стрибки носіїв заряду через потенціальний бар'єр, що розділяє два дефектних центри. Згідно з даною моделлю значення показника  $s$  зменшується з ростом температури. Це добре узгоджується з результатами, отриманими для гідрату  $\text{NiMoO}_4$  вихідного та модифікованого ультразвуком і лазерним випромінюванням. Так, для лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$  показник степеня становив 0,5-0,67 і зменшувався зі збільшенням температури (рис. 3.17 г). При вищих температурах теплова енергія може викликати зменшення густини локалізованих станів, оскільки дефекти і домішки стають більш рухливими, а кристалічна структура матеріалу – більш неупорядкованою. Це може призвести до зменшення кількості доступних місць переходу і відповідного зменшення значення  $s$ . Стала Джоншера ( $A$ ) залежить як від типу матеріалу, так від температури. Для гідрату  $\text{NiMoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4\text{-60}$  та  $\text{NiMoO}_4\text{ L}$  температурна поведінка сталої Джоншера аналогічна. Збільшення значення  $A$  при рості температури характерне для багатьох матеріалів зі стрибковим механізмом провідності і пов'язане зі збільшенням теплової енергії, доступної для сприяння процесу стрибка.

Енергія активації при змінному струмі пов'язана з частотно-залежною поведінкою носіїв заряду, що реагують на змінне електричне поле, і відображає енергію, необхідну для переорієнтації або переміщення носіїв заряду у відповідь на змінне електричне поле. Енергію активації  $E_{ac}$  на змінному струмі ( $10^2\text{-}10^5$  Гц)  $\text{NiMoO}_4$  розраховували з нахилу графіків Арреніуса, шляхом наближення експериментальних даних до співвідношення Арреніуса (рис. 3.18).

Енергія активації вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  становила 0,12eВ в температурному діапазоні 25-150 °С (рис. 3.18 а). Низька енергія активації молібдатів нікелю пов'язана з домішками або власними дефектами, присутніми в матеріалах. У роботі [121] з'ясовано, що для молібдатів перехідних металів провідність нижча від температури фазового переходу (в нашому випадку нижча за 400 °С) може бути спричинена зонною провідністю іонізованих дефектних центрів. Причому енергія іонізації донорів чи акцепторів зазвичай становить  $\sim 0,1$  eВ, що збігається зі значеннями енергій активацій, обчислених

нами для гідрату  $\text{NiMoO}_4$ . На рис. 3.18 б спостерігаємо зниження  $E_{ac}$  лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$  зі збільшенням частоти змінного струму. Локальний нагрів матеріалу лазерним випромінюванням призводить до формування нових дефектів, зміни існуючих та впливає на ступінь окислення нікелю та молібдену.

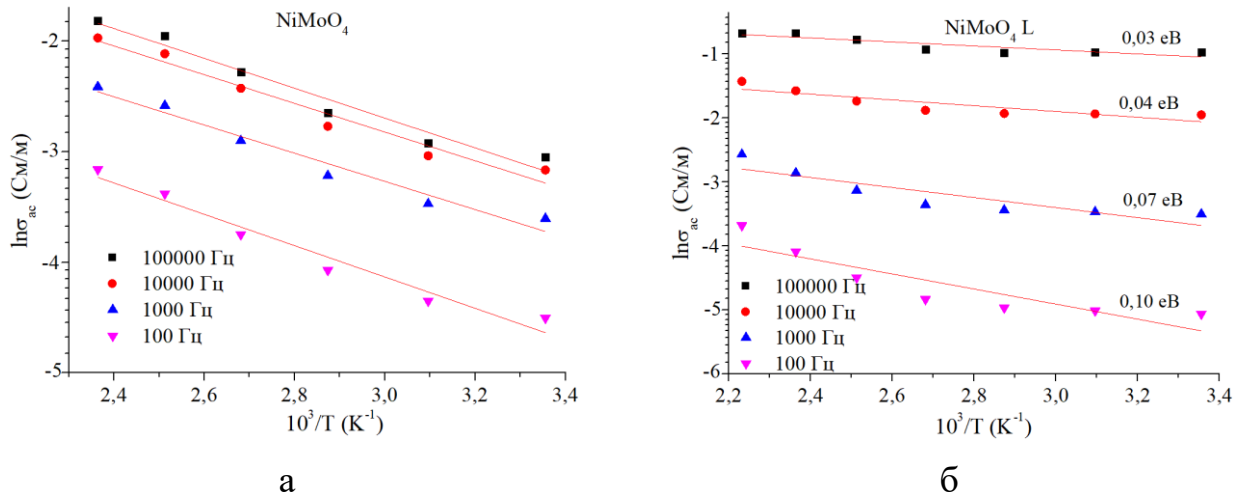


Рис. 3.18. Температурні залежності  $\ln\sigma_{ac}$  від  $1000/T$  (а) вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та (б) лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$ .

Енергії активації модифікованого ультразвуком  $\text{NiMoO}_4$  становили: 0,13 еВ при 15 хв впливу, 0,09 еВ при 60 хв та 0,11 еВ при 90 хв (рис. 3.19 а-в). У модифікованих матеріалах можливий механізм поверхневої протонної провідності. Зокрема, при 15 хв модифікації ультразвуком енергія активації носіїв заряду дещо зростає, до 0,13 еВ, що пов'язано з переходом від поверхневої до об'ємної провідності [122], а саме: провідність відбувається через водневі зв'язки, утворені ґратковими та координованими молекулами води між  $\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})$  комплексами. Подальша ультразвукова модифікація призводить до змін морфології поверхні молібдату нікелю і відповідно до збільшення кількості доступних молекул води та зменшення енергії активації. Це у свою чергу призведе до збільшення кількості центрів для окисно-відновних реакцій та інтеркаляції / деінтеркаляції іонів електроліту у структуру матеріалу, що позитивно вплине на питомі ємнісні характеристики електроду на основі модифікованого ультразвуком молібдату нікелю.

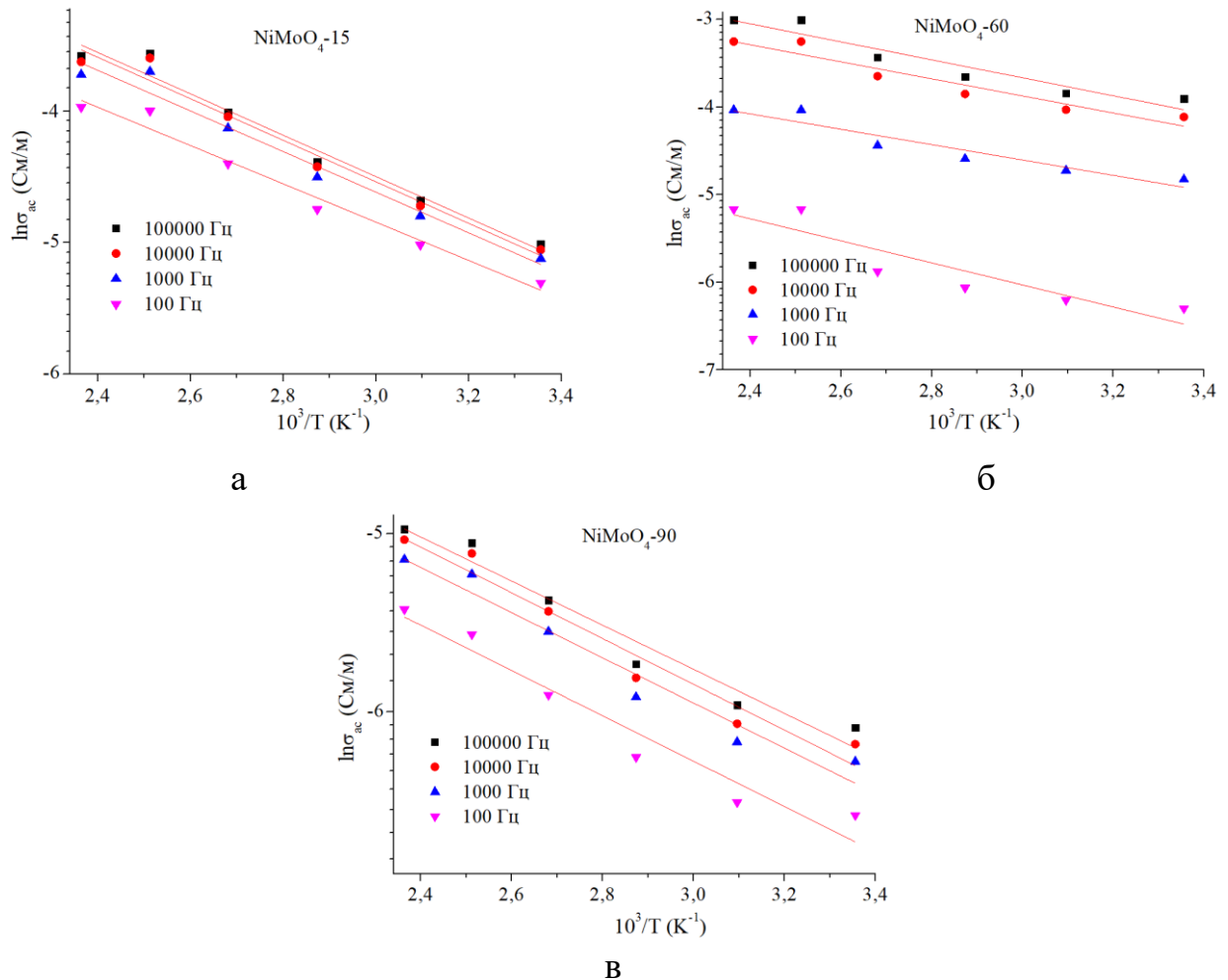


Рис. 3.19. Температурні залежності  $\ln \sigma_{ac}$  від  $1000/T$  модифікованого ультразвуком  $\text{NiMoO}_4$  протягом (а) 15, (б) 60 та (в) 90 хвилин.

### 3.5. Нанокристалічний $\text{NiMoO}_4$ , отриманий шляхом мікрохвильового опромінення

На сьогодні розроблені численні методи отримання наноматеріалів, які дозволяють контролювати розміри наноструктур, стехіометрію, склад та концентрацію і тип дефектів, підвищити фазову чистоту та хімічну однорідність. Однак, як правило, необхідна тривала термічна обробка чи відпал прекурсорів або наноструктур при високих температурах. Альтернативним методом отримання наноматеріалів є екологічно безпечний мікрохвильовий синтез. Під час синтезу прекурсорів взаємодіють з мікрохвилями, об'ємно поглинають електромагнітну енергію і перетворюють її в тепло безпосередньо в

об'ємі матеріалу, що сприяє рівномірній дисперсії ультрамалих наночастинок та знижує час і температуру відпалу.

Для дослідження фазового складу  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого при мікрохвильовому опроміненні, проводили X-променевий дифрактометричний аналіз. На рис. 3.20 представлені X-променеві дифрактограми синтезованого  $\text{NiMoO}_4$  та відпаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  матеріалу [123]. Основні X-променеві дифракційні піки вихідного матеріалу збігаються зі стандартом  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS No.013-0128) з триклінною кристалічною структурою та просторовою групою  $\bar{P}1$ . Для зразка, відпаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , на X-променевій дифрактограмі наявний інтенсивний пік при  $26.7^\circ$ , що є характерним для  $\beta\text{-NiMoO}_4$  (JCPDS No.45-0.142) з моноклінною структурою з гранецентрованою ґраткою та просторовою групою  $C2/m$  [124, 125]. Середні розміри областей когерентного розсіювання гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4\text{-}400$  становили 20 нм та 19 нм відповідно.

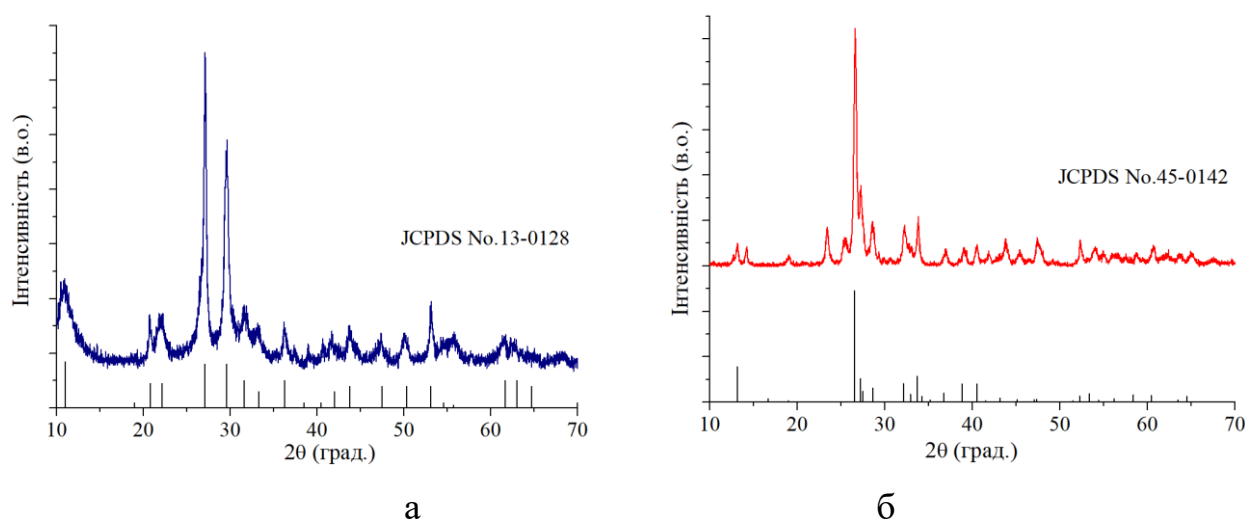


Рис. 3.20. X-променеві дифрактограми  $\text{NiMoO}_4$  (а) отриманого мікрохвильовим способом та (б) відпаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Морфологія  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого мікрохвильовим способом та відпаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , була охарактеризована за допомогою СЕМ. На рис. 3.21 а, б наведено СЕМ-зображення гідрату  $\text{NiMoO}_4$ , поверхня якого – нанопластівці, що формуються з нанострижнів. Термообробка при  $400\text{ }^\circ\text{C}$

сприяла подальшому зростанню зерен та зміні мікроструктури (рис. 3.21 в, г) отриманих наноматеріалів  $\text{NiMoO}_4$ . Зокрема, на СЕМ-зображеннях спостерігається неоднорідність та значна агрегація нанострижнів.

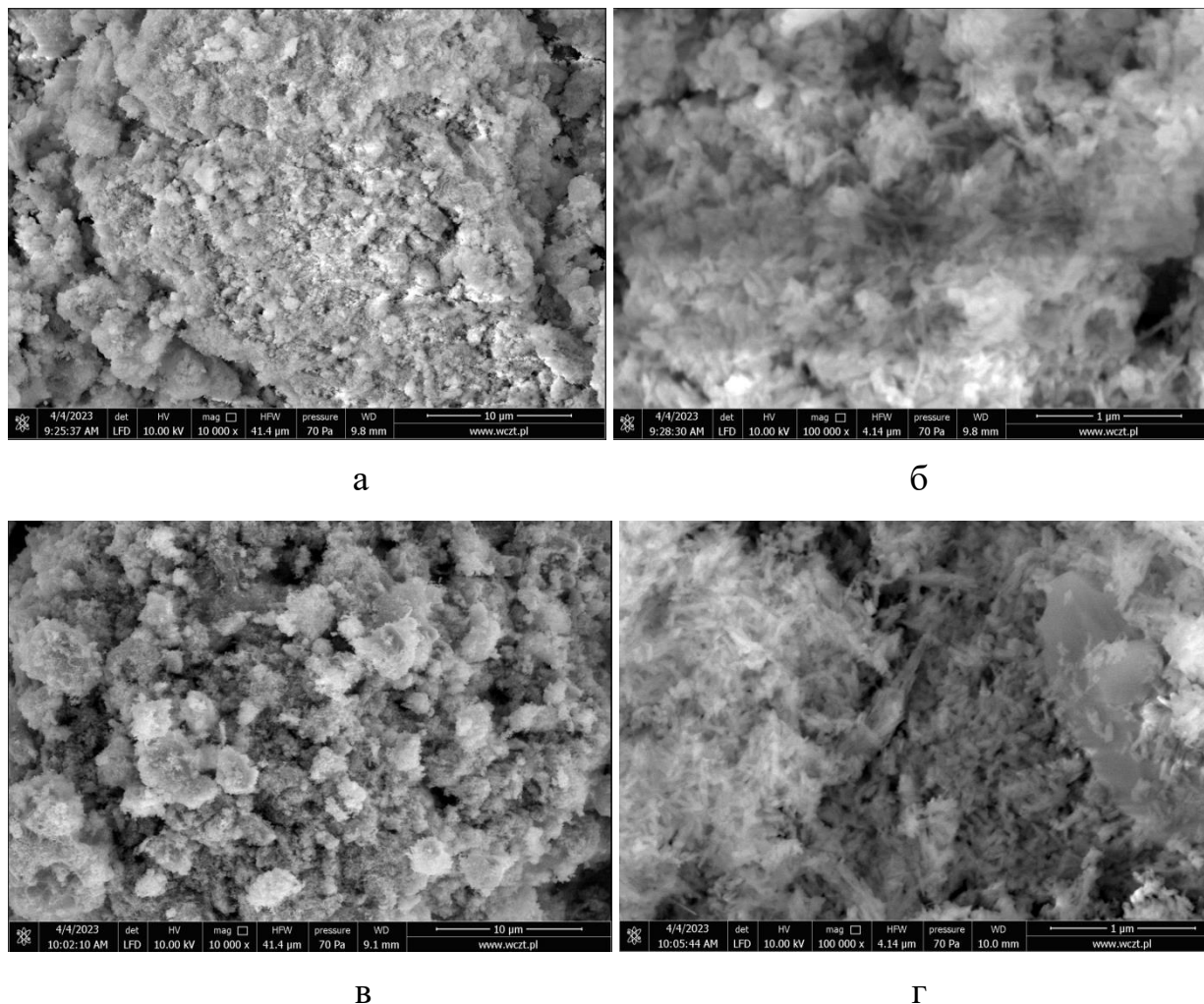


Рис. 3.21. СЕМ-зображення  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого мікрохвильовим способом при збільшенні (а) 10 мкм та (б) 1 мкм та відпаленого при 400 °С при збільшенні (в) 10 мкм та (г) 1 мкм.

На рис. 3.22 представлені ІЧ та Раман-спектри гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4$ -400. На ІЧ-спектрах вихідного матеріалу (рис. 3.22 а) спостерігається інтенсивний та широкий пік поглинання при  $3365 \text{ cm}^{-1}$ , пов'язаний з вібраційними О-Н модами розтягу молекул води, що підтверджує наявність інтеркальованих молекул води у структурі гідрату. Коливання, пов'язані з модами зміни координації між атомами кисню і водню адсорбованих молекул води, спостерігаються при  $1630 \text{ cm}^{-1}$  [126]. На ІЧ-спектрі  $\text{NiMoO}_4$ -400

інтенсивності піків, що відповідають за моди розтягу та згину молекул води, значно зменшуються. Смуга поглинання при  $1350\text{ cm}^{-1}$ , ймовірно, спричинена нітратними групами ( $\text{NO}_3^-$ ), не повністю видаленими в процесі промивання [127]. Інтенсивні піки в діапазоні  $962\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  пов'язані з симетричними та антисиметричними розтягами зв'язків Мо-О.

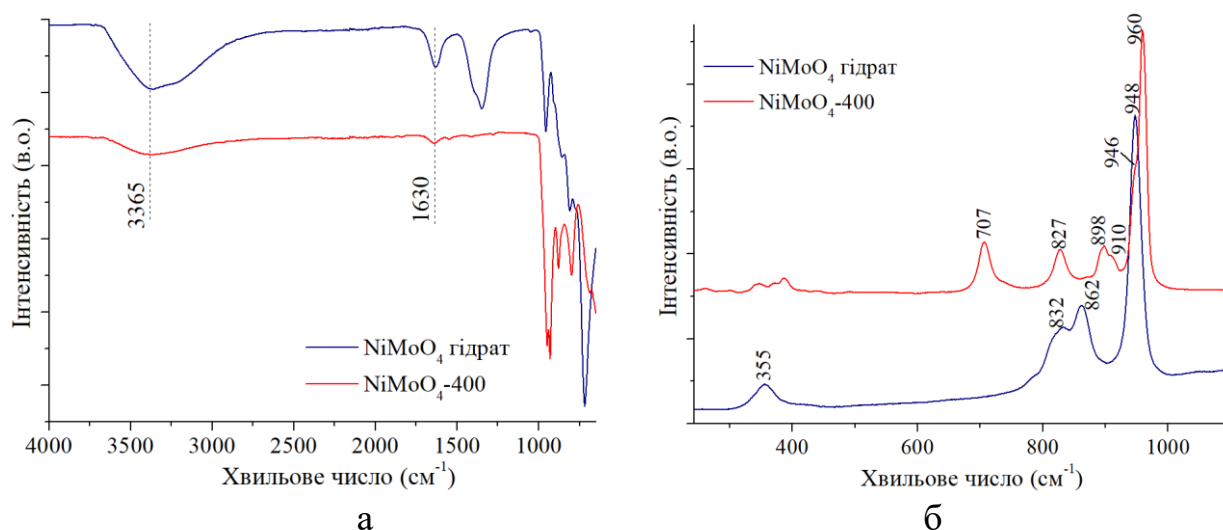


Рис. 3.22. (а) ІЧ та (б) Раман-спектри  $\text{NiMoO}_4$  отриманого мікрохвильовим способом та відпаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Раман-спектр гідрату молібдату нікелю (рис. 3.22 б) демонструє інтенсивний максимум при  $948\text{ cm}^{-1}$ , який виникає від симетричних розтягів Мо-О та смуг меншої інтенсивності при  $862, 832\text{ cm}^{-1}$ , що відповідають асиметричним модам О-Мо-О розтягу та  $355\text{ cm}^{-1}$  – модам згину [128]. Щодо  $\text{NiMoO}_4$ , відпаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , то на Раман-спектрі спостерігається найінтенсивніший максимум при  $960\text{ cm}^{-1}$  та максимум при  $707\text{ cm}^{-1}$ , що є характерними для структури  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ , які виникають внаслідок симетричних розтягів Мо-О та Ni-O-Mo зв'язків відповідно. Максимум при  $910\text{ cm}^{-1}$  пов'язаний з асиметричними модами розтягу О-Мо-О зв'язків. У частотному діапазоні  $410\text{-}325\text{ cm}^{-1}$  спостерігається група піків слабкої інтенсивності, яка відповідає модам згину О-Мо-О зв'язків. Однак максимум при  $960\text{ cm}^{-1}$  є несиметричний, через злиття з піком при  $946\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає симетричним розтягам  $\text{MoO}_4$  іонів структури  $\beta\text{-NiMoO}_4$ . Додатково на Раман-спектрі  $\text{NiMoO}_4$ -

400 реєструються максимуми при 827 та 898  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають асиметричним модам розтягу  $\text{MoO}_4$  іонів. Таким чином, узагальнюючи дані X-променевого аналізу та Раман спектроскопії, можна стверджувати, що в результаті температурної обробки при 400  $^{\circ}\text{C}$  гідрату отримали  $\text{NiMoO}_4$ , який є сумішшю  $\alpha$  і  $\beta$  фаз.

Провідність ( $\sigma_{dc}$ ) гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4$ -400 змінюється зі збільшенням температури (рис. 3.23 а). Зокрема, для гідрату  $\text{NiMoO}_4$  вона зростає від  $3,7 \cdot 10^{-5}$  См/м при 25  $^{\circ}\text{C}$  до  $7,7 \cdot 10^{-5}$  при 125  $^{\circ}\text{C}$ , тоді як для  $\text{NiMoO}_4$ -400 з  $4,1 \cdot 10^{-6}$  при 25  $^{\circ}\text{C}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  См/м при 175  $^{\circ}\text{C}$ . У таких температурних діапазонах синтезовані молібдати нікелю демонструють напівпровідникову поведінку, коли при збільшенні температури більша кількість носіїв заряду зможе подолати енергетичний бар'єр і включитися в електропровідність. Вищу енергію активації  $\text{NiMoO}_4$ -400 (0,15 еВ) порівняно з вихідним матеріалом (0,07 еВ) (рис. 3.23 б) можна пояснити умовами отримання. В нанокристалічному гідраті  $\text{NiMoO}_4$  наявна велика кількість менших за розміром зерен та відповідно міжзеренних границь, в той час як температурна обробка призводить до агломерації частинок та росту розмірів зерен.

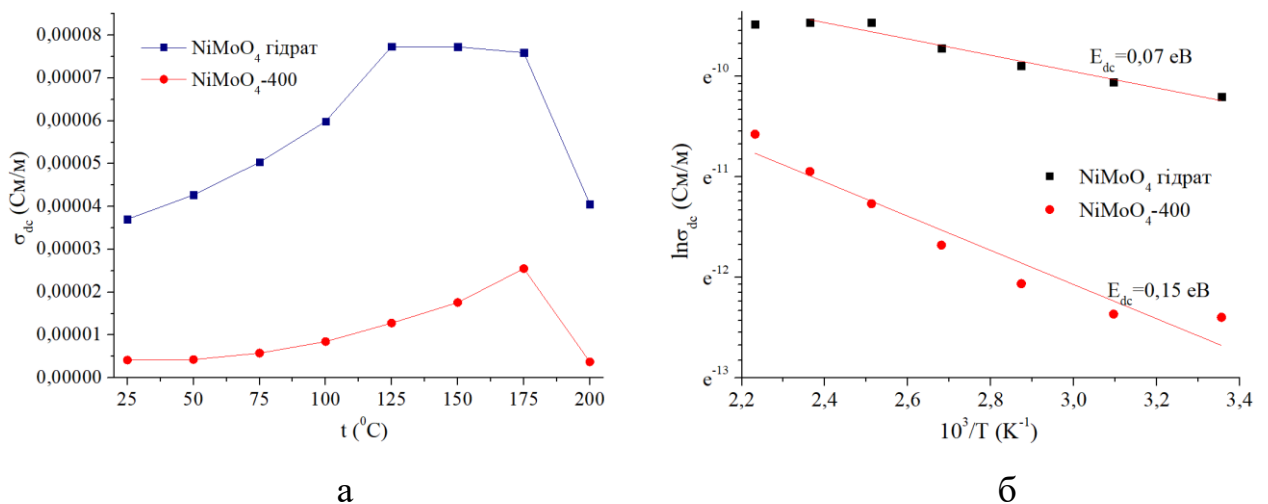


Рис. 3.23. (а) Залежність  $dc$  провідності від температури та (б) лінеаризація  $\ln \sigma_{dc}$  від  $10^3/T$   $\text{NiMoO}_4$ , отриманого мікрохвильовим способом та відпаленого при 400  $^{\circ}\text{C}$ .

Зі збільшенням частоти прикладеного зовнішнього поля на графіку провідності вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  з'являється мінімум при температурі 100 °C (рис. 3.24 а). Після 100 °C провідність починає зростати до температури 150 °C з наступним зменшенням. Для  $\text{NiMoO}_4$ -400 залежність провідності від температури і частоти аналогічна, початковий спад провідності спостерігається при рості температури до 75 °C (рис. 3.24 б).

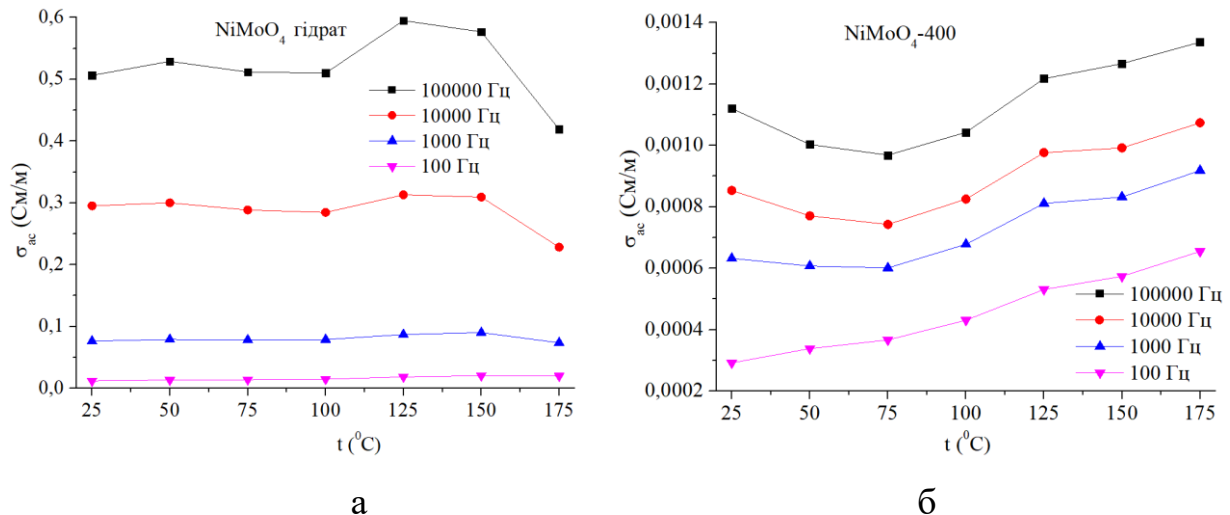


Рис. 3.24. Зміна дійсної складової провідності ( $\sigma_{ac}$ ) з частотою (а)  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого мікрохвильовим способом, та (б)  $\text{NiMoO}_4$  відпаленого при 400 °C

Таку поведінку провідності вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та відпаленого при 400 °C можна пояснити відмінністю в хімічно і фізично адсорбованих молекулах води, пов'язаних з поверхнею оксидних зерен [129]. Зокрема, при  $t < 100$  °C для вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та при  $t < 75$  °C для  $\text{NiMoO}_4$ -400 переважаючою є фізична адсорбція. Протонна провідність різко зростає при зниженні температури. При збільшенні температури переважаючою буде хімічна адсорбція. Для цієї області протонну провідність можна в загальному описати стрибковим механізмом Гроттуса, при якому протони сильно взаємодіють з електронною хмарою розташованих поблизу електронегативних іонів кисню. Транспорт протонів є термічно активованим стрибковим процесом, що вимагає розриву і перебудови зв'язку О-Н. Для здійснення стрибка протону, розташованому на іоні кисню, потрібно здійснити обертання та перенестись стрикоподібно до сусіднього іона



оксигену. Обертання протона пов'язане з дуже низьким активаційним бар'єром, нижче 0,1 еВ [130], тоді як перенесення протона відбувається повільніше і складніше. Згідно з механізмом Гроттуса, енергія активації транспортування протона зазвичай перевищує 0,5 еВ.

## Розділ 4. Молібдат нікелю як електродний матеріал для електрохімічних пристроїв конденсаторного типу

### 4.1. Електрохімічна поведінка нанокристалічного NiMoO<sub>4</sub>, отриманого гідротермальним способом та модифікованого ультразвуком

Зберігання заряду в пристроях накопичення електричної енергії може бути реалізоване за допомогою ємнісного (нефарадеївського) та фарадеївського механізмів, а також їх поєднання. Ємнісний механізм накопичення заряду полягає у формуванні подвійного електричного шару із просторово розділених електричних зарядів з протилежними знаками на межі розділу електрод / електроліт, при цьому зміна різниці потенціалів не викликає переходу електронів через межу розділу. Фарадеївський механізм полягає у переході електронів через межу між електродом і електролітом, що супроводжується зміною стану речовини з окисленого на відновлений та навпаки. При цьому редокс-реакція вимагає масопереносу іонів до межі розділу і може бути обмежена дифузією або не обмежена дифузією.

При фарадеївському накопиченні заряду електрохімічна окисно-відновна реакція відбувається на межі електрод / електроліт, а її швидкість залежить від взаємодії між транспортуванням іонів в електроліті та електрохімічною кінетикою на електроді. Масообмін, тобто переміщення речовини з одного місця в розчині в інше, виникає при дифузії, міграції чи конвекції. Процес масообміну до електрода описується рівнянням Нернста-Планка (4.1), яке для одновимірного випадку вздовж осі  $x$  записується [23]:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} + C_i g(x) \quad (4.1)$$

Перший доданок – це потік маси внаслідок дифузії, переміщення виду відбувається під впливом градієнта концентрації  $-\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$  з константою дифузії  $D_i$ . Другий доданок відповідає потоку маси за рахунок іонної міграції, коли іони

рухаються вздовж електричного поля  $-\frac{\partial\phi}{\partial x}$ , де  $\phi$  є електричним потенціалом,  $z$  – зарядове число іонів,  $F$  – стала Фарадея,  $R$  – універсальна газова стала і  $T$  – температура. Третій доданок – це масовий потік за рахунок конвекції, де іони переміщуються навколишньою рідиною, що рухається зі швидкістю  $v$ . Для спрощення нехтуємо конвекцією та міграцією, оскільки багато електрохімічних накопичувачів енергії не передбачають перемішування або перекачування електроліту, а міграційний транспорт іонів в таких пристроях малий порівняно з дифузійним транспортом. Тому рівняння Нернста-Планка спрощується до вигляду  $J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ , також відомого як перший закон дифузії Фіка. Використовуючи молярні одиниці, можна прирівняти масовий потік (моль/см<sup>2</sup> с) до швидкості дифузії,  $r_{diff} \equiv J_i$ , яка пропорційна градієнту концентрації,  $r_{diff} \sim \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ .

Коли електроактивна речовина потрапляє до місця реакції на поверхні електрода, відбувається електрохімічна реакція, під час якої електрони переносяться через межу розділу фаз електроліт-електрод, утворюючи потік електронів зі швидкістю електрохімічної реакції  $r_{rxn}$  згідно з формулою 4.2 [131].

$$r_{rxn} = \frac{j_m}{zF} \quad (4.2),$$

де  $j_{rxn}$  – густина струму електрохімічної реакції, а  $z$  - кількість електронів, що переносяться на один іон. Швидкість  $r_{rxn}$  має розмірність моль/см<sup>2</sup> с.

Коли швидкість дифузії набагато менша за швидкість електрохімічної реакції ( $r_{rxn} \gg r_{diff}$ ), електрохімічні системи зберігання енергії в цьому випадку є фарадеївськими дифузійно-обмеженими. Коли швидкість окисно-відновної реакції набагато менша за швидкість дифузії ( $r_{rxn} \ll r_{diff}$ ), тобто масовий транспорт електроактивних речовин до поверхні електрода, то електрохімічні системи зберігання енергії в цьому режимі є фарадеївськими недифузійно-обмеженими, які визначають як псевдоємнісні.

На циклічних вольтамперограмах спостерігаються піки струму, коли відбувається дифузійно-обмежена окисно-відновна реакція (рис. 4.1 а). При рості величини струму окисно-відновна реакція спочатку контролюється кінетикою електрохімічної реакції. Однак у міру протікання реакції концентрація електроактивних речовин на поверхні електрода продовжує знижуватися, що призводить до зростання градієнта концентрації  $\nabla C_i$  і режиму змішаної дифузійно-реакційної взаємодії. Коли струм досягає свого максимального пікового значення  $i_p$ , концентрація електроактивних речовин на поверхні електрода вичерпується і струм переходить в режим, повністю обмежений масообміном. При подальшому збільшенні потенціалу струм зменшується, оскільки збільшується тривалість виснаження, а отже, зменшується градієнт концентрації  $\nabla C_i$  і, як наслідок, дифузійний потік [132].

Форма вольтамперограми для псевдоємнісного матеріалу загалом має прямокутну форму, а піки струму менш виражені (рис. 4.1 б). На відміну від фарадеївської дифузійно-обмеженої системи, для псевдоємнісної системи концентрація електроактивних речовин на поверхні електрода ніколи не вичерпується повністю, що призводить до прямокутної форми вольтамперної кривої, оскільки струм не зростає і не спадає стрибкоподібно.

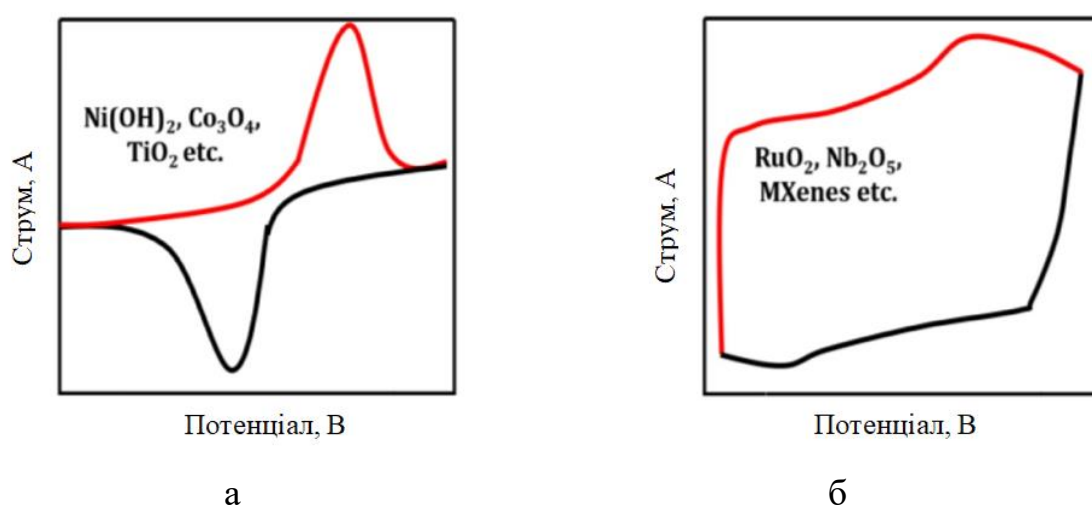


Рис. 4.1. Схематичне представлення циклічних вольтамперограм при (а) дифузійно-обмеженій та (б) недифузійно-обмеженій окисно-відновній реакції [20].

Циклічні вольтамперограми вихідного та модифікованих ультразвуком  $\text{NiMoO}_4$  в потенціальному діапазоні  $-0,1-0,5$  В при швидкостях сканування  $1-10$  мВ/с на початковому етапі представлені на рис. 4.2. На всіх ЦВА наявні чіткі окисно-відновні піки, які свідчить про те, що електроди на основі молібдатів нікелю демонструють поведінку, характерну для фарадеївських електродів. Попередні дослідження молібдатів нікелю пов'язують такі піки з редокс реакціям:  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} + e^-$  [133].

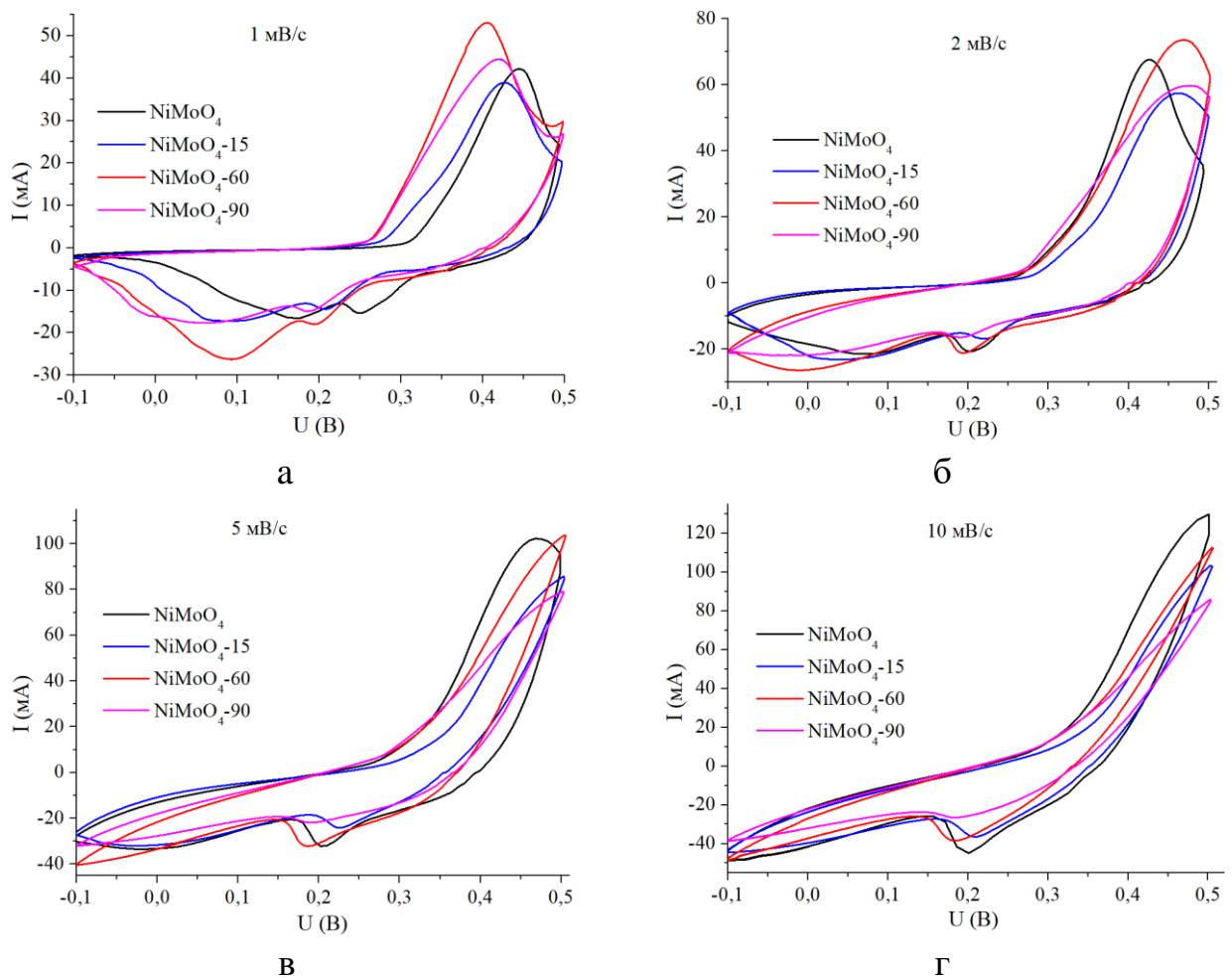


Рис. 4.2. Циклічні вольтамперограми гідрату  $\text{NiMoO}_4$  вихідного та після ультразвукової модифікації протягом 15, 60 і 90 хвилин при швидкості сканування (а)  $1$  мВ/с, (б)  $2$  мВ/с, (в)  $5$  мВ/с та (г)  $10$  мВ/с.

Кристалічна структура гідрату  $\text{NiMoO}_4$  містить іони  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Mo}^{4+}$ , локалізовані в октаедричних та тетраедричних позиціях, формуючи  $[\text{NiO}_6]$ ,  $[\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})]$  та  $[\text{MoO}_4]$  кластери відповідно. У лужному електроліті іони  $\text{Mo}^{4+}$

взаємодіють з  $\text{OH}^-$  групами та утворюють  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  ще до початку електрохімічних вимірювань [134]. Однак атоми молібдену підвищують електропровідність молібдату нікелю (гідрат  $\text{NiMoO}_4$ :  $1.07 \cdot 10^{-4}$  См/м відносно  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ :  $1.4 \cdot 10^{-6}$  См/м), що дозволяє зменшити внутрішній опір та збільшити стабільність матеріалу при електрохімічному циклюванні. Тому фарадеївський процес накопичення заряду в основному пов'язаний з іонами нікелю і схематично представлений на рис. 4.3 (для візуалізації кристалічної структури використовували програмне забезпечення VESTA) [135].

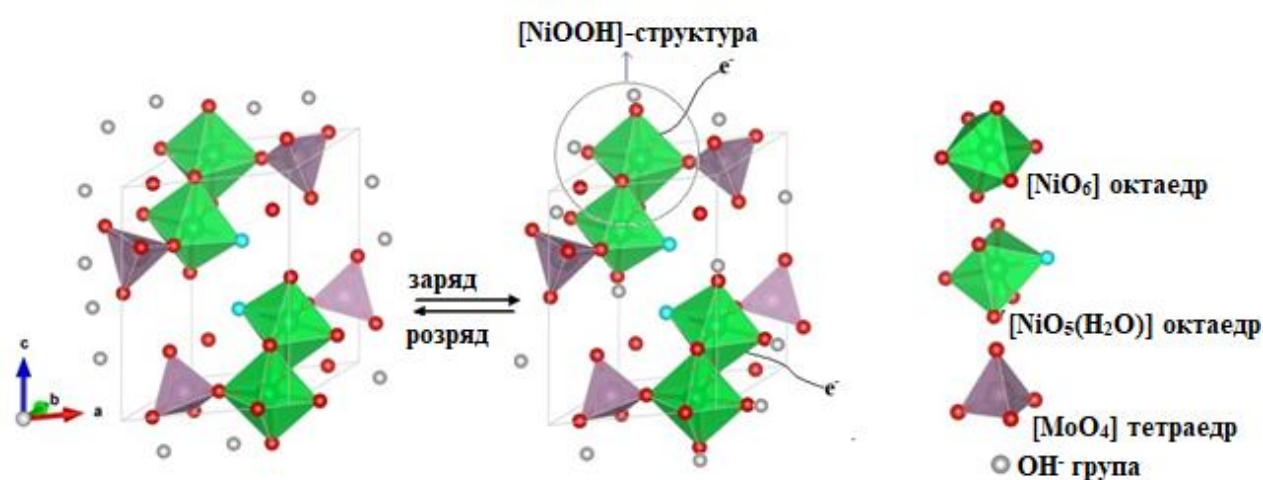
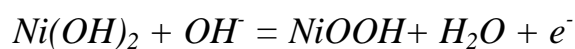


Рис. 4.3. Схематичне представлення окисно-відновної поведінки гідрату молібдату нікелю в 6 М КОН електроліті.

При заряді (окисненні) електроду на основі гідрату  $\text{NiMoO}_4$  відбувається перенесення протонів ( $\text{H}^+$ ) зі структури  $[\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})]$  кластерів до межі розділу гідрат / електроліт, де вони вступають в реакцію з  $\text{OH}^-$  групами з формуванням молекул води. Водночас  $\text{OH}^-$  групи взаємодіють з атомами нікель-оксидних комплексів, формуючи гідроксид нікелю  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  з подальшим утворенням структури оксигідроксиду  $\text{NiOOH}$  та вивільненням електрону:



При розряді (відновленні) протони  $\text{H}^+$  дифундують від межі розділу активний матеріал/електроліт в структуру  $\text{NiOOH}$  з одночасним витісненням іонів  $\text{OH}^-$  в розчин електроліту [136].

Однак у порівнянні з електрохімічною поведінкою молібдатів нікелю, описаною в численних літературних джерелах [133], редокс-поведінка отриманого нами гідрату  $\text{NiMoO}_4$  має дещо інший характер. Так, при анодному скануванні на ЦВА наявний один широкий пік струму в діапазоні 0,29-0,44 В, пов'язаний з окисненням  $\text{Ni(OH)}_2$  до  $\text{NiOOH}$  (рис. 4.2 а). Збільшення потенціалу вище 0,5 В призводить до реакції виділення кисню:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ , яка обмежує ефективність процесу накопичення заряду. Наявність двох катодних максимумів струмів, ймовірно, пов'язане з відновленням двох фаз оксигідроксиду нікелю. Проаналізуємо процес заряду / розряду електроду на основі молібдату нікелю детальніше.

Відомо, що гідроксид нікелю може існувати у двох різних кристалографічних формах, а саме  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  та  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Відповідно в окисненому стані  $\gamma\text{-NiOOH}$  та  $\beta\text{-NiOOH}$  [137].  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  – шарувата структура, в якій відстань між шарами гексагональних площин нікелю становить 0,46 нм, тоді як структура  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  складається із шарів аналогічних  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , інтеркальованих молекулами води, з більшою міжшаровою відстанню 0,7-0,9 нм [138]. Фаза  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  є нестабільною та, перебуваючи декілька годин в лужному електроліті, перетворюється в  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Тому можливим є утворення двох фаз гідроксиду нікелю при частковій гідратації нікель-оксидних комплексів гідрату  $\text{NiMoO}_4$  у 6 М КОН. При заряді відбувається окиснення турбостратного  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  з утворенням  $\gamma\text{-NiOOH}$ . Одночасно має місце окиснення  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  до  $\beta\text{-NiOOH}$ . При розряді (відновленні)  $\gamma\text{-NiOOH}$  проходить двостадійна реакція, а саме: відновлення  $\gamma\text{-NiOOH}$  до  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  та наступне старіння турбостратного  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  до утворення  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Одночасно відбувається відновлення  $\beta\text{-NiOOH}$  до  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  [139]. При наступних розрядах  $\gamma\text{-NiOOH}$ , утворений внаслідок окиснення  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , поступово зникає, і заряд / розрядний механізм пов'язаний з перетворенням  $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$  (рис. 4.4). У проведених електрохімічних дослідженнях  $\alpha$  і  $\beta$  фаз гідроксиду нікелю [140, 141] встановлено, що піки окиснення лежать в діапазоні 0,29-0,5 В, тоді як катодні піки відновлення при 0,24 В для  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$

та 0,16 В для  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, що узгоджується із результатами, отриманими в цій роботі.

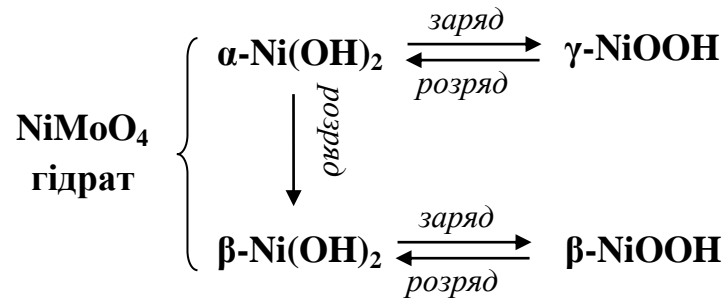


Рис. 4.4. Схематичне представлення заряд/розрядного процесу NiMoO<sub>4</sub> гідрату.

На підтвердження запропонованого заряд / розрядного механізму знято ЦВА гідрату NiMoO<sub>4</sub>, модифікованого ультразвуком 60 хвилин при 1мВ/с протягом 150 циклів (рис. 4.5). На початкових етапах сканування спостерігаються два катодні піки, що вказує на наявність  $\gamma$ -NiOOH та  $\beta$ -NiOOH. Збільшення номеру циклу призводить до зменшення піку при 0,16 В та його поступового зникнення. На 150 циклі спостерігаємо один катодний пік струму при 0,24-0,2 В, що свідчить про існування тільки однієї відновленої фази  $\beta$ -NiOOH, отриманої в результаті окислення  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

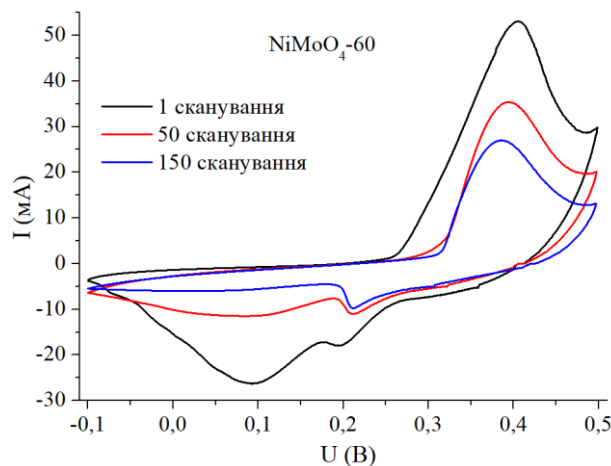


Рис. 4.5. Циклічні вольтамперограми електроду на основі NiMoO<sub>4</sub>-60 на 1, 50 та 150 циклі при швидкості сканування 1 мВ/с.

Для квазіоборотних систем можна записати рівняння Рендлса-Шевчика (4.3), яке при 25 °С визначає коефіцієнт дифузії як нахил лінійної ділянки



залежності пікових струмів від квадратного кореня швидкості сканування (рис. 4.6):

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^0 s^{1/2}, \quad (4.3),$$

де  $i_p$  – пікова величина струму (А),  $n$  – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі ( $n=1$  для реакції  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ ),  $A$  – площа поверхні електрода ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  – коефіцієнт дифузії протонів ( $\text{cm}^2/\text{c}$ ),  $C^0$  – концентрація йонів  $\text{H}^+$  у електроліті (моль/ $\text{cm}^3$ ),  $s$  – швидкість сканування (В/с).

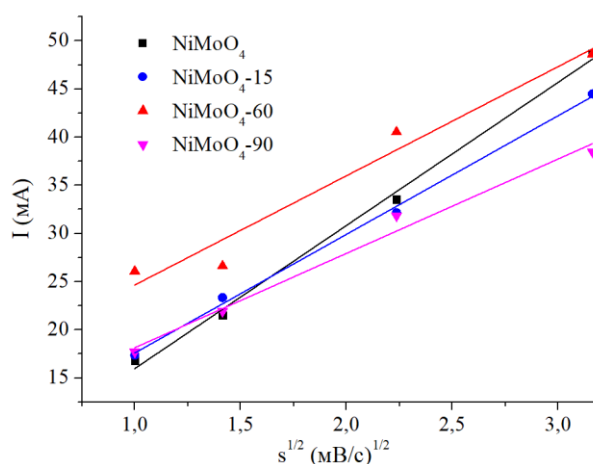


Рис. 4.6. Залежності катодних пікових струмів від квадратного кореня швидкості сканування для електродів на основі вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та після ультразвукової модифікації.

При швидкості сканування 1 мВ/с максимум катодного струму становив 16.8, 17.4, 26.0 та 17.7 мА для вихідного  $\text{NiMoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4$ -15,  $\text{NiMoO}_4$ -60 і  $\text{NiMoO}_4$ -90 відповідно (рис. 4.2 а). Оскільки піки на ЦВА молібдатів нікелю в основному пов'язані з редокс-реакціями  $\text{Ni(II)/Ni(III)}$ , при цьому атоми Мо не беруть участі в жодній окисно-відновній реакції під час електрохімічного процесу, то концентрацію протонів  $\text{H}^+$  знаходимо таким чином. Густина  $\text{Ni(OH)}_2$  становить 4,15 г/ $\text{cm}^3$ . Молярна маса  $\text{Ni(OH)}_2$  дорівнює 92,7 г/моль, відповідно в 1 молі  $\text{Ni(OH)}_2$  є 1 моль іонів  $\text{H}^+$ , тоді концентрація протонів становитиме  $C^0 = 4,15/92,7 = 0,0448$  моль/ $\text{cm}^3$ .

Коефіцієнт дифузії протонів, обчислений за формулою  $D = \left( \frac{1}{2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} AC^0} \left( \frac{i_p}{s^{1/2}} \right) \right)^2$ , становив:  $3.1 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для вихідного NiMoO<sub>4</sub>,  $3.3 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для молібдату нікелю, модифікованого ультразвуком протягом 15 хвилин,  $7.5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с – протягом 60 хв та  $3.4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с – протягом 90 хв. Найбільше значення коефіцієнта дифузії отримали для NiMoO<sub>4</sub>-60, що пов'язане з вищою електропровідністю та утворенням некомпенсованих фізичних і хімічних зв'язків, здатних до інтенсивнішої взаємодії з іонами електроліту.

Питомі розрядні ємності визначали з ЦВА за формулою 2.9. Найвищу питому ємність має гідрат нікелю, підданий ультразвуковому диспергуванню протягом 60 хв (рис. 4.7). А саме, питома ємність NiMoO<sub>4</sub>-60 при швидкості сканування 1 мВ/с у потенціальному діапазоні -0,1-0,5 В становить 725 Ф/г, тоді як вихідного 575 Ф/г. NiMoO<sub>4</sub>-15 демонструє питому ємність 588 Ф/г, а NiMoO<sub>4</sub>-90 досягає 630 Ф/г, при найнижчій швидкості зміни потенціалу.

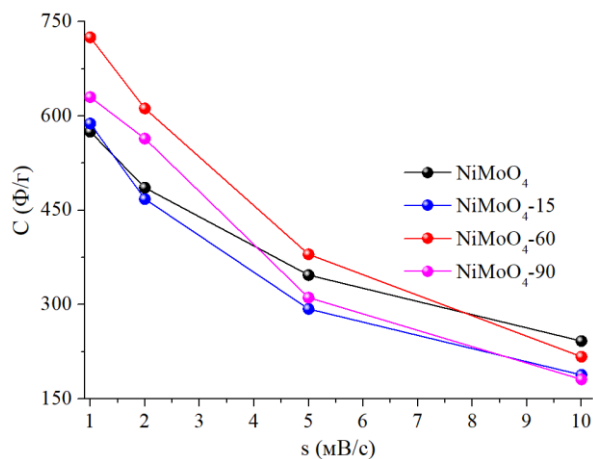


Рис. 4.7. Залежність питомих ємностей від швидкості сканування вихідного гідрату NiMoO<sub>4</sub> та гідратів NiMoO<sub>4</sub> після ультразвукової модифікації.

Висока питома ємність NiMoO<sub>4</sub>-60 пов'язана з наявністю більшого об'єму мезопор з середнім діаметром 21 нм. При збільшенні швидкості сканування до 10 мВ/с питомі ємності спадають до 242 Ф/г для вихідного молібдату нікелю та до 217 Ф/г для модифікованого ультразвуком протягом 60 хв. Питомі ємності

$\text{NiMoO}_4$ -15 та  $\text{NiMoO}_4$ -90 становили 188 та 181  $\Phi/\text{г}$  відповідно. Оскільки струм при потенціодинамічному скануванні складається з трьох компонент: ємнісного струму, струму псевдоємності та дифузійного струму, то зі збільшенням швидкості сканування внесок дифузійної складової зменшується і відповідно загальна ємність матеріалу спадає.

Гальваностатичні заряд / розрядні криві гідрату молібдату нікелю та модифікованих матеріалів демонструють плато в потенціальному діапазоні 0,2-0,35 В, що є характерним для електродів батарейного типу та відповідає фазовим перетворенням в матеріалі (рис. 4.8 а-в).

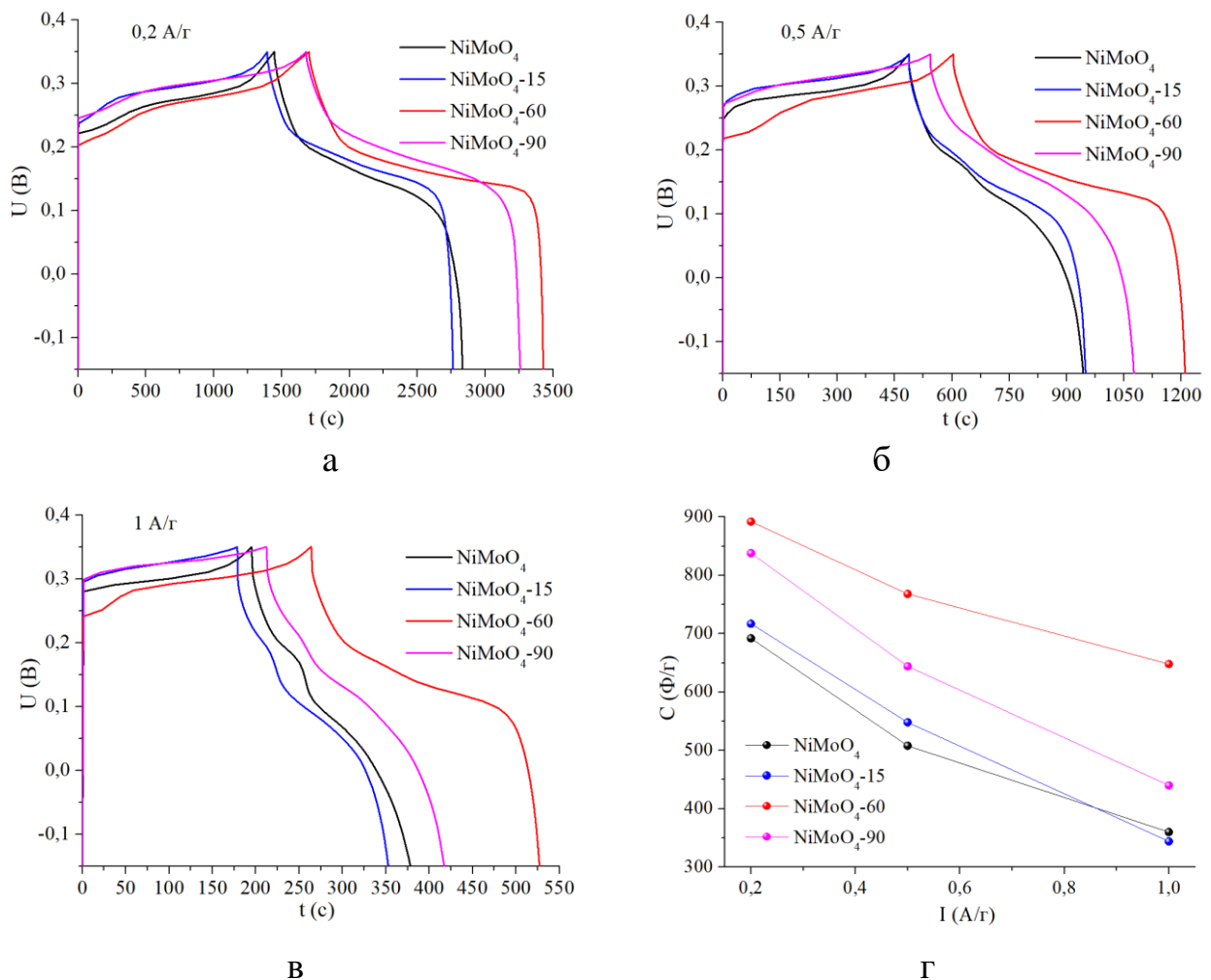


Рис. 4.8. ГЗР криві гідрату  $\text{NiMoO}_4$  вихідного та після ультразвукової модифікації при струмі (а) 0,2 А/г, (б) 0,5 А/г та (в) 1 А/г. (г) Залежність розрядної питомої ємності від питомого струму вихідного та модифікованих гідратів  $\text{NiMoO}_4$ .

Питомі ємності розраховували з розрядних кривих за формулою 2.10. Графік залежностей питомих ємностей від величини питомого струму для вихідного та модифікованих матеріалів представлений на рис. 4.8 г. Найбільшої питомої ємності 892 Ф/г при струмі розряду 0,2 А/г досягає матеріал, модифікований ультразвуком протягом 60 хв. Найнижчу питому ємність 692 Ф/г при цьому ж струмі має вихідний молібдат нікелю. При збільшенні струму розряду до 1 А/г питома ємність  $\text{NiMoO}_4\text{-60}$  становить  $\sim 73\%$  від початкової ємності, тоді як для інших молібдатів нікелю  $\sim 50\%$ . Ультразвуковий вплив викликає кавітацію поблизу твердої поверхні, з наступним колапсом порожнини і, як наслідок, ударною хвилею, яка призводить до перерозподілу пор за розмірами. Очікувалось, що збільшення часу опромінення має позитивно впливати на морфологію матеріалу, але з електрохімічних досліджень встановлено, що найвищої питомої ємності досягає  $\text{NiMoO}_4$ , модифікований ультразвуком протягом 60 хв, який характеризується практично рівномірним розподілом пор за розмірами в порівнянні з  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4\text{-90}$ , середнім діаметром 21 нм. Ймовірно, тривала ультразвукова обробка (90 хвилин) призводить до пошкодження структури матеріалу, що негативно впливає на питому ємність. Числові значення питомих ємностей гідротермально отриманого гідрату молібдату нікелю, модифікованого ультразвуком протягом 60 хвилин, є вищими або співмірні з даними, наявними в літературних джерелах: 679 Ф/г при густині струму  $1 \text{ mA/cm}^2$  [142], 142 Ф/г при швидкості сканування 5мВ/с [143], у [83] електрод на основі гідрату  $\text{NiMoO}_4$  при струмі розряду 0,5 А/г досягає питомої ємності 682 Ф/г.

#### **4.2. Вплив часу та енергії лазерного опромінення на ємнісні характеристики молібдату нікелю**

Для встановлення умов модифікації  $\text{NiMoO}_4$  лазерним випроміненням та їх впливу на ємнісні характеристики матеріалу досліджено електрохімічну поведінку шести систем, опромінених лазерним імпульсом з енергією 70 та 80

мДж/см<sup>2</sup> протягом 3, 5 та 7 хв. Циклічні вольтамперограми реєструвались у діапазоні -0,2-0,4 В при швидкості сканування 1, 2, 5 та 10 мВ/с (рис. 4.9).

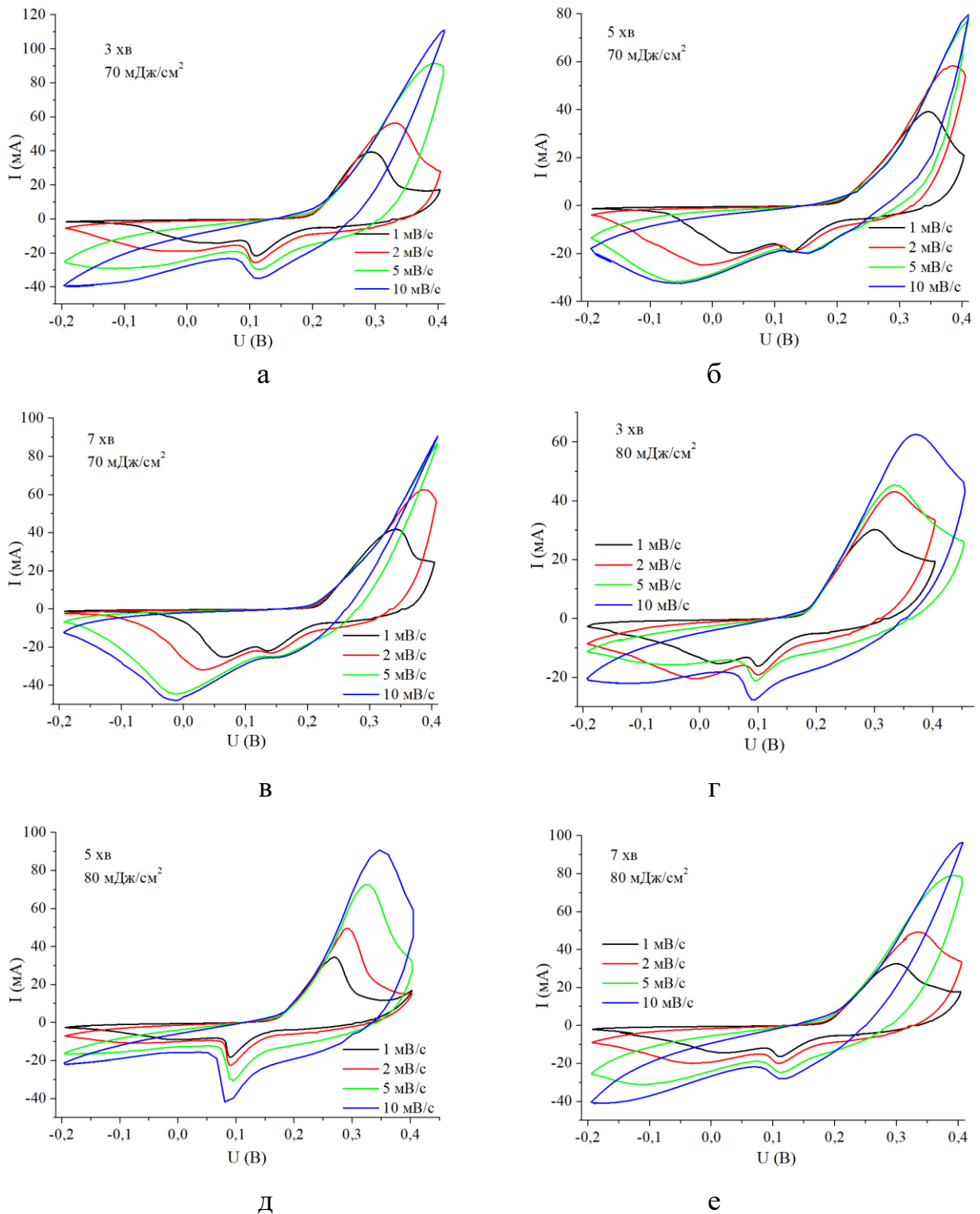


Рис. 4.9. Циклічні вольтамперограми лазерно-опроміненого NiMoO<sub>4</sub> енергією лазерного імпульсу 70 та 80 мДж/см<sup>2</sup> протягом 3, 5 та 7 хв.

На ЦВА лазерно-опромінених матеріалів спостерігається один анодний та два катодні піки. Поява двох катодних піків вказує на те, що при відновленні  $\text{NiMoO}_4$  утворюється система з двома фазами, які існують при різних потенціалах і є  $\gamma\text{-NiOOH}$  та  $\beta\text{-NiOOH}$  структурами.

Максимальної питомої розрядної ємності 553 Ф/г при швидкості скануванні 1 мВ/с досягав  $\text{NiMoO}_4$ , лазерно-опромінений протягом 5 хв енергією імпульсу  $70 \text{ мДж/см}^2$ , яка спадала до 139 Ф/г при швидкості сканування 10 мВ/с (рис. 4.10). Для електродів батарейного типу, яким є молібдат нікелю, питома ємність в основному визначається окисно-відновними реакціями активного матеріалу і дифузією іонів в структуру електроду та з нього. При збільшенні швидкості сканування час, доступний для дифузії іонів, зменшується, що призводить до менш ефективного транспортування іонів до електрода. Як наслідок, відбувається зниження ємності. Крім того, при вищих швидкостях сканування (10 мВ/с) окисно-відновні реакції на поверхні електрода можуть не встигати за зміною потенціалу, що призводить до зменшення площі електрода, яка бере участь у реакції, що також призводить до незначного зниження ємності. Порівнюючи числові значення питомих ємностей матеріалу  $\text{NiMoO}_4$  при найнижчій швидкості сканування приходимо до висновку, що оптимальними умовами лазерної модифікації є тривалість впливу протягом 5 хв з енергією в імпульсі  $70 \text{ мДж/см}^2$ .

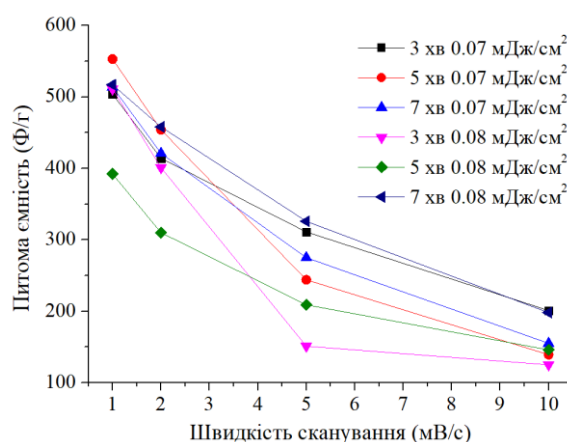


Рис. 4.10. Залежність питомих ємностей  $\text{NiMoO}_4$  лазерно-опроміненого від швидкості сканування

На рис. 4.11 представлено гальваностатичні розрядні криві лазерно-опромінених матеріалів при різних струмах в потенціальному діапазоні  $-0,2 - 0,35$  В.

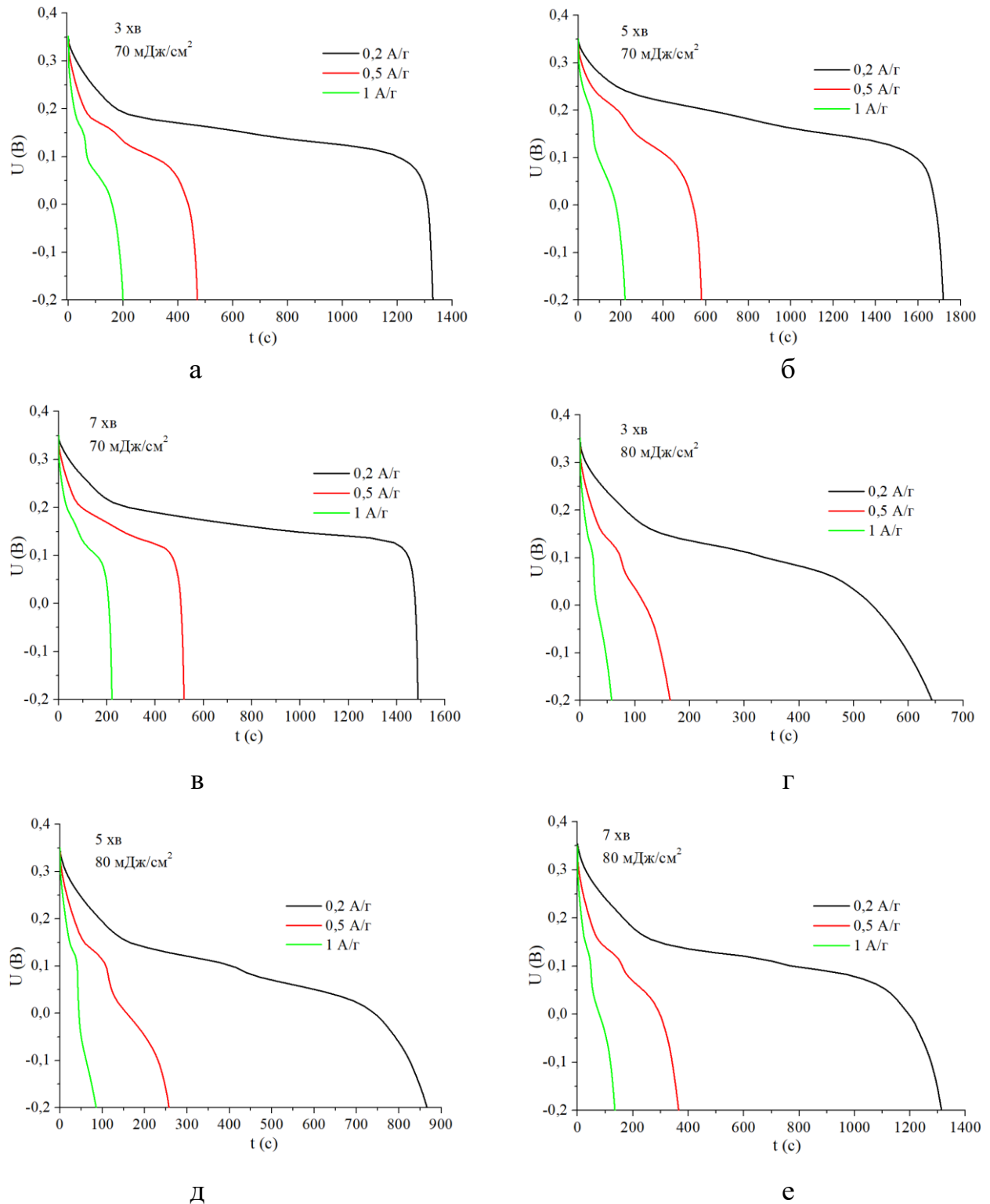


Рис. 4.11. Гальваностатичні розрядні криві лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$  при струмах розряду  $0,2$ ,  $0,5$  та  $1$  А/г.

Плато на розрядних кривих спричинено необоротністю електроліту в структурі електродних матеріалів через проходження фарадеївських реакцій. Довший час розряду має матеріал, опромінений лазерним імпульсом з енергією  $70 \text{ мДж/см}^2$  (рис. 4.11 а-в). Таким чином, лазерна модифікація  $\text{NiMoO}_4$  призводить до зниження питомої ємності, що спричинено деструкцією поверхні кристалітів і зниженням інтеркаляційного потенціалу електрода.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія – це розширений метод кількісного розділення ємнісного та фарадеївського накопичення заряду, оскільки зміна частоти сигналу струму, що подається на досліджувану систему, може виявити різні електрохімічні явища на основі їхньої частотної залежності. Зокрема, середньочастотний діапазон (10 мГц-1кГц) на імпедансному спектрі зазвичай виявляє процеси на межі розділу електрод / електроліт (наприклад, реакції перенесення заряду та зарядження подвійного електричного шару). Високочастотний діапазон ( $\geq 1\text{кГц}$ ) відображає опір комірки (наприклад, опір електроліту і міжфазний опір). Діаграми Найквіста вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та лазерно-опромінених матеріалів представлені на рис. 4.12 а, б.

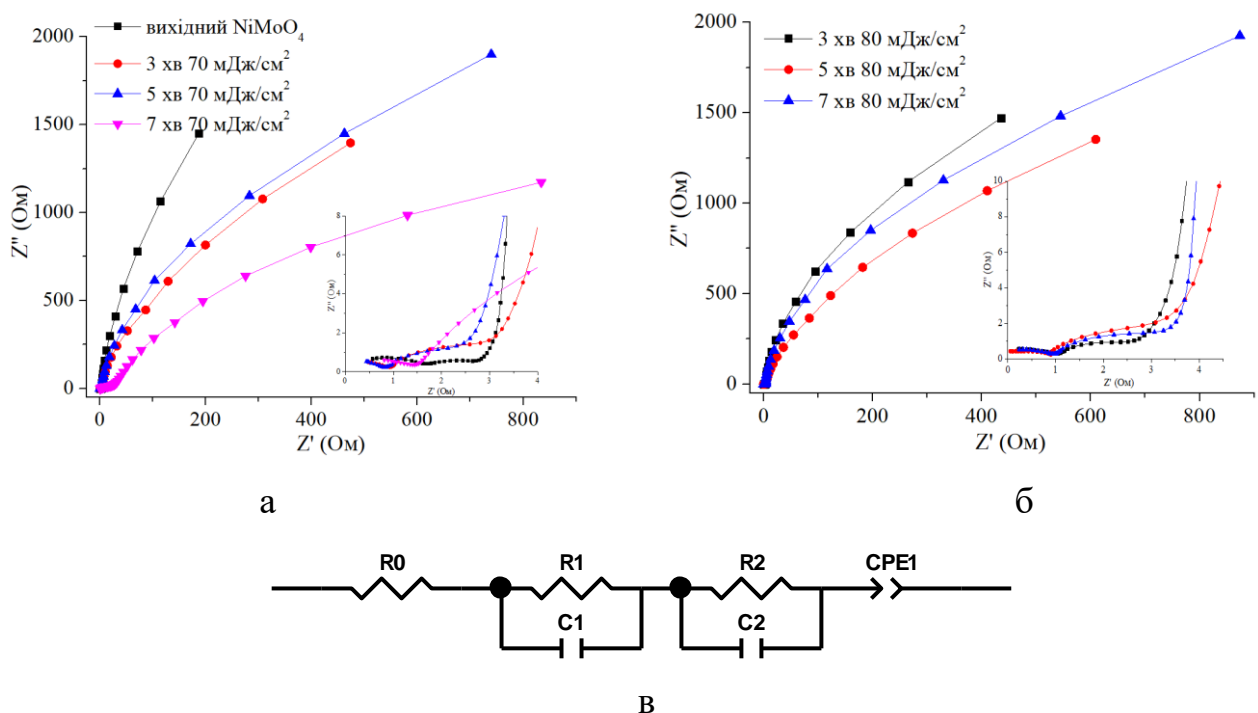


Рис. 4.12. Діаграми Найквіста вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та лазерно-опромінених матеріалів енергією в імпульсі (а)  $70 \text{ мДж/см}^2$  та (б)  $80 \text{ мДж/см}^2$ .

(в) Еквівалентна електрична схема.



Отримані спектри імпедансів складаються з двох вдавнених півкіл у високочастотній області, а також нахиленої лінії в області середніх частот. За допомогою програмного забезпечення Zview2 отримали можливу еквівалентну електричну схему (рис. 4.12 в). Параметри ЕЕС представлені в таблиці 4.1.

Найпростішим способом моделювання процесу перенесення заряду, обмеженого дифузією, є паралельне RC з'єднання, де резистор представляє опір перенесення заряду  $R_{ct}$ , пов'язаний з окисно-відновною реакцією, а конденсатор представляє заряд подвійного електричного шару з ємністю  $C_{DL}$  (що відбувається на кожній межі електроліт-електрод, навіть якщо ємність ПЕШ незначна).

Таблиця 4.1.

## Параметри імпедансу

Матеріал	Параметри ЕЕС					
	$R0(Ом)$	$R1(Ом)$	$C1(Ф)$	$R2(Ом)$	$C2(Ф)$	$CPE1-P$
вихідний	0,41	1,61	$3,29 \cdot 10^{-6}$	1,23	0,0003	0.97
3 хв 0,07 Дж	0,48	0,93	$3,97 \cdot 10^{-6}$	2,10	0,0008	0.94
5 хв 0,07 Дж	0,48	0,87	$5,70 \cdot 10^{-6}$	1,61	0,0008	0.94
7 хв 0,07 Дж	0,81	1,39	$1,61 \cdot 10^{-6}$	12,23	0,0007	0.71
3 хв 0,08 Дж	0,22	1,03	$4,61 \cdot 10^{-6}$	1,76	0,0005	0.95
5 хв 0,08 Дж	0,56	0,88	$9,98 \cdot 10^{-6}$	2,30	0,0009	0.92
7 хв 0,08 Дж	0,25	0,98	$4,63 \cdot 10^{-6}$	2,35	0,0005	0.96

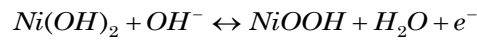
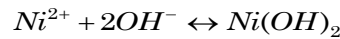
Змодельована ЕЕС містить елемент  $R0$ , що відповідає опору електроліту, підвідних контактів та внутрішньому опору матеріалів. Параметр  $C1$  відповідає ємності подвійного електричного шару,  $R1$  – опору перенесення заряду. Як видно з таблиці 4.1, параметр  $R1$  знижується для всіх  $NiMoO_4$  після лазерного опромінення, що вказує на швидшу кінетику фарадеївських реакцій у модифікованих матеріалах [144]. Паралельне з'єднання  $R2||C2$  вказує на внесок об'ємних процесів [145]. Зокрема,  $R2$  може представляти опір, пов'язаний із перенесенням заряду, що відбувається не лише на безпосередній поверхні

розділу електрод / електроліт, але й усередині об'єму матеріалу. Оскільки іони рухаються до поверхні електрода для інтеркаляції або реакції, швидкість, з якою вони досягають активних центрів, впливає на загальний опір передачі заряду, представлений як  $R_2$ . Якщо дифузія іонів повільна, це призводить до підвищення опору та обмеження швидкості електрохімічних реакцій.  $C_2$  може відображати ємнісну поведінку, пов'язану з механізмами зберігання об'ємного заряду, зокрема під час електрохімічних реакцій, що включають об'ємну інтеркаляцію іонів або процеси дифузії в твердому тілі.

Елемент  $CPE_1$  є відображенням дифузійних процесів перенесення йонів електроліту по міжкристалічних границях. Величина  $CPE_1-R$  визначає тип модельованого процесу. Так, при умові значення параметра близького до 1, елемент  $CPE$  відповідає частотно-розподіленій ємності, а при умові  $CPE-R$  близькому до 0,5 – дифузійному імпедансу Варбурга. З рис. 4.12 видно, що для лазерно-опромінених матеріалів кут нахилу лінії в області середніх частот зменшується, що свідчить про зростання інтенсивності дифузійних процесів. Тому можна припустити, що елемент  $CPE$  відповідає ємності, що представляє заряд, накопичений у поверхневих станах [146].

### **4.3. Електрохімічна поведінка нанокристалічного $NiMoO_4$ , отриманого мікрохвильовим способом**

Для досліджень електрохімічної поведінки вихідного гідрату  $NiMoO_4$  та відпаленого при 400 °C проведено потенціодинамічне сканування у потенціальному діапазоні -0.15-0.4 В. На рис. 4.13 а представлені ЦВА криві  $NiMoO_4$  та  $NiMoO_4-400$  при швидкості сканування 1 мВ/с на початковому етапі сканування та зміну питомих ємностей протягом 100 циклів (рис. 4.13 б). На ЦВА обох зразків наявні окисно-відновні піки, що виникають при квазіоборотному процесі перенесення електронів між  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  за участю ОН груп [123]. Для електрода в лужному електроліті фарадеївські редокс-реакції є такими:



Основною функцією молібдену є покращення провідності молібдатів металів і досягнення вищої електрохімічної ємності. На початкових етапах сканування питома ємність гідрату досягає максимального значення і монотонно спадає зі збільшенням номера циклу (рис. 4.13 б). У той же час  $\text{NiMoO}_4$ -400 демонструє збільшення питомої ємності на 20 циклі до максимального значення з наступним монотонним зменшенням. Ймовірно, гідрат має більшу кількість активних центрів для проходження окисно-відновних реакцій.

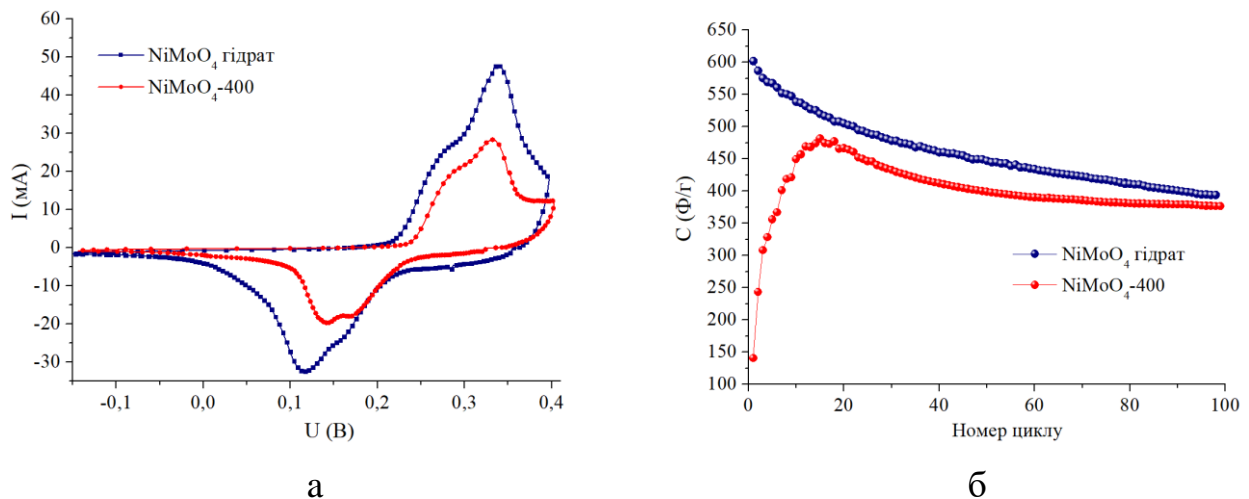


Рис. 4.13. (а) ЦВА криві  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4$ -400 при швидкості зміни потенціалу 1 мВ/с на початкових етапах сканування та (б) залежності питомих ємностей від номера циклу.

На рис. 4.14 а, б представлені ЦВА  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4$ -400 криві при швидкостях сканування 2, 5 та 10 мВ/с. Зі збільшенням швидкості сканування анодні піки зміщуються в сторону вищих потенціалів, тоді як катодні в сторону нижчих потенціалів. При малих швидкостях сканування переважаючим є накопичення заряду внаслідок процесу інтеркаляції іонів електроліту в структуру матеріалу та окисно-відновних реакцій, тоді як при рості швидкості сканування для електродів батарейного типу характерним є зниження питомої

ємності у зв'язку з обмеженим надходженням іонів у внутрішню структуру електрода та проходженням тільки швидких поверхневих реакцій. Вищої питомої ємності досягає гідрат  $\text{NiMoO}_4$ , яка становить 602  $\text{Ф/г}$  при 1  $\text{мВ/с}$  і спадає до 334  $\text{Ф/г}$  при 10  $\text{мВ/с}$  (рис. 4.14 в). Питома ємність  $\text{NiMoO}_4$ , відпаленого при 400  $^\circ\text{C}$ , становила 482 та 223  $\text{Ф/г}$  при 1 та 10  $\text{мВ/с}$  відповідно.

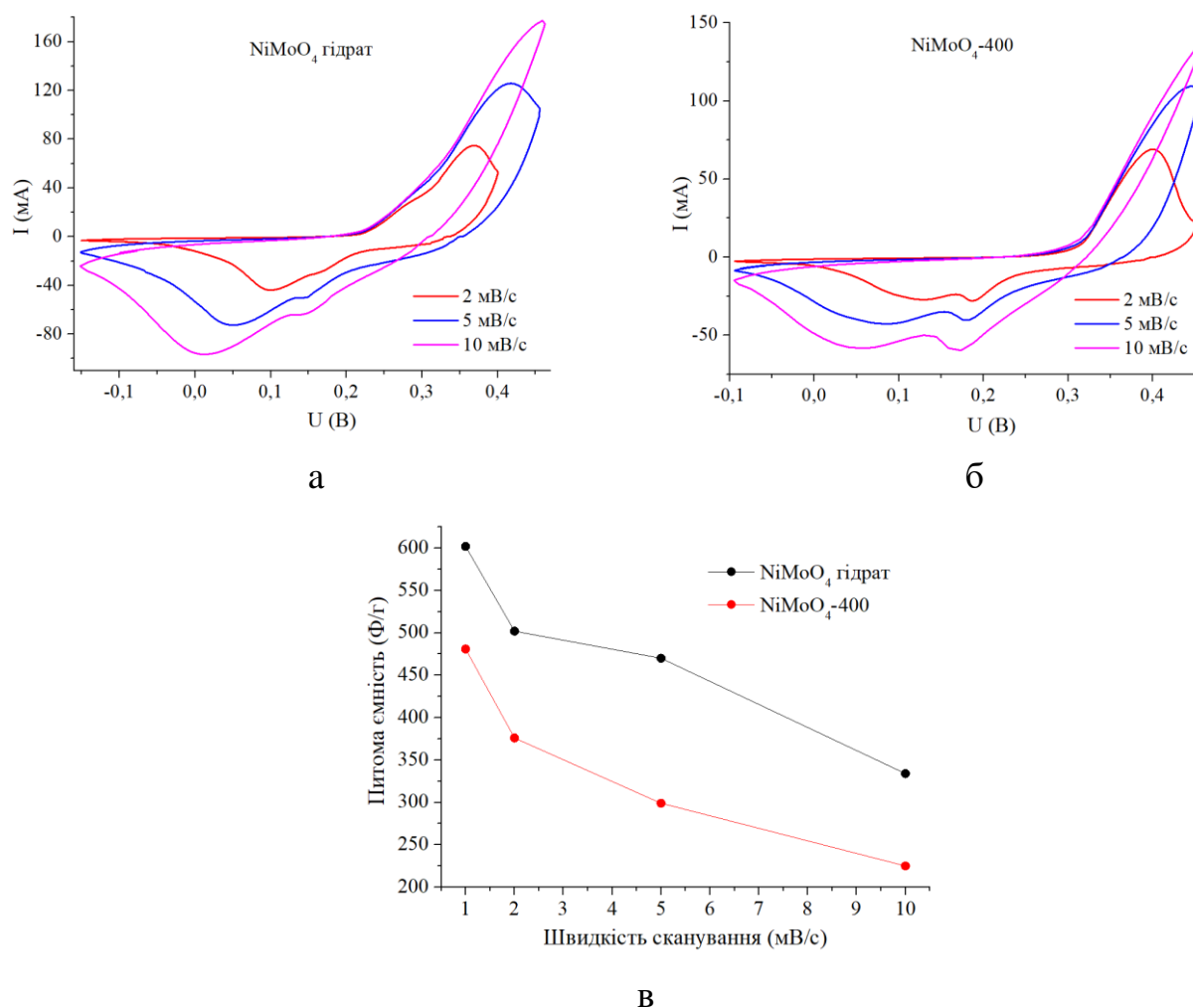


Рис. 4.14. ЦВА (а) гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та(б)  $\text{NiMoO}_4$ -400 при швидкості зміни потенціалу 2, 5 і 10  $\text{мВ/с}$ . (в) Залежність питомої ємності від швидкості сканування гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4$ -400.

Для визначення питомих ємностей електроди на основі гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4$ -400 також протестували гальваностатичним методом у потенціальному діапазоні -0.15-0.35 В при питомому струмі 0.2, 0.5 та 1  $\text{А/г}$  (рис. 4.15). Плато на заряд / розрядних кривих узгоджується з даними циклічної вольтамперометрії та підтверджує електрохімічну поведінку молібдатів нікелю, характерну для

матеріалів з твердотільними реакціями, керованими дифузією. Обчислені питомі ємності становили 866, 657 і 415 Ф/г для  $\text{NiMoO}_4$  та 549, 476 та 384 Ф/г для  $\text{NiMoO}_4\text{-400}$  при струмах розряду 0.2, 0.5 та 1 А/г.

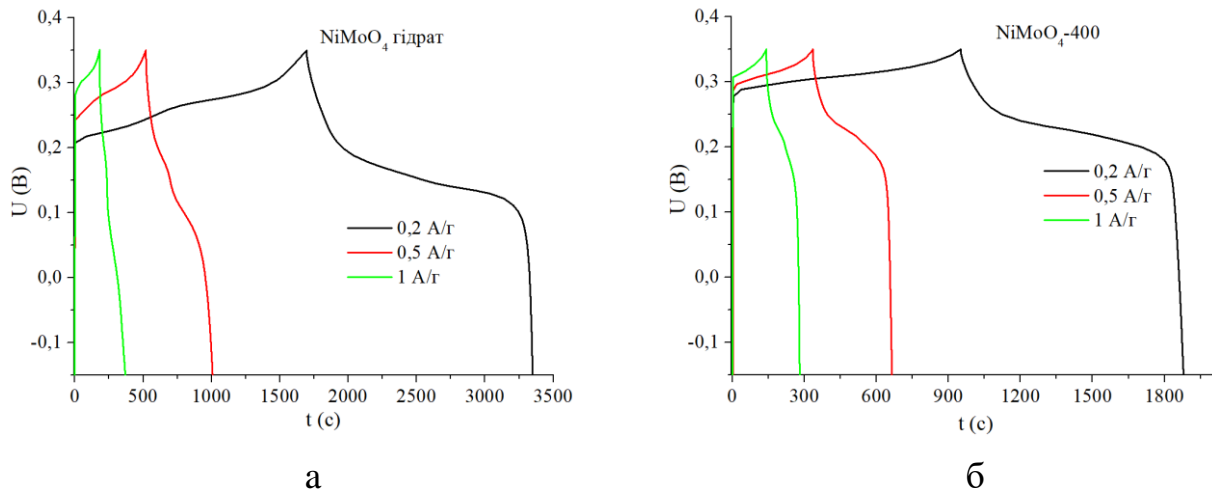


Рис. 4.15. ГЗР криві гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4\text{-400}$  при струмах 0,2, 0,5 та 1 А/г.

Імпедансна спектроскопія використовувалась для подальшого дослідження електрохімічної поведінки гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4\text{-400}$ . Діаграми Найквіста електродів на основі вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4\text{-400}$  і змодельована відповідна еквівалентна електрична схема представлені на рис. 4.16.

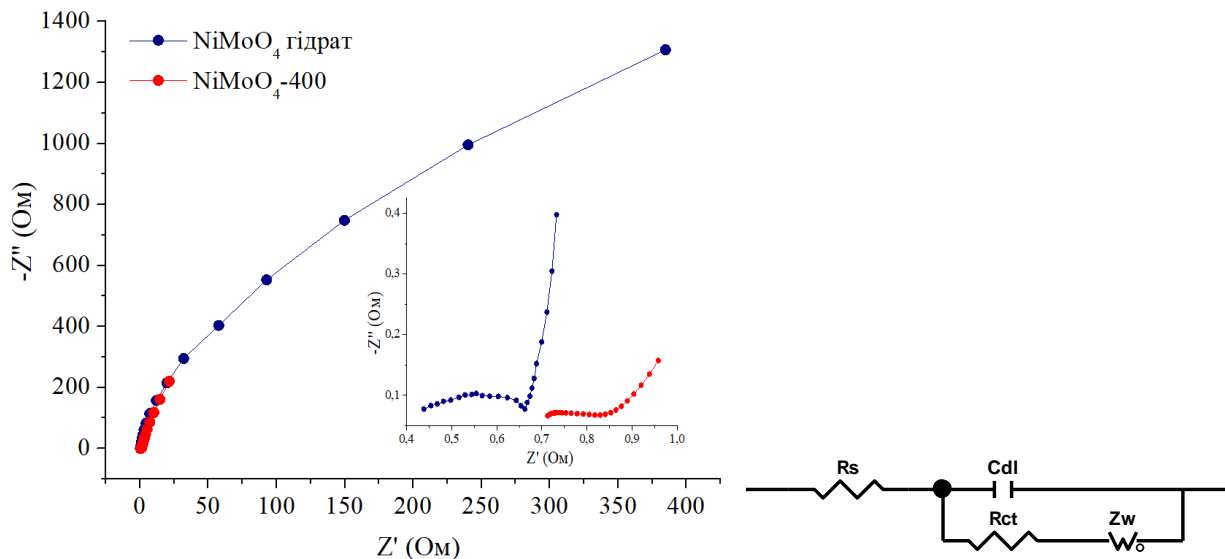


Рис. 4.16. Діаграми Найквіста та відповідна їм еквівалентна електрична схема електродів на основі гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та  $\text{NiMoO}_4\text{-400}$ .

На імпедансних спектрах обох матеріалів спостерігається півколо в області високих частот та лінійна ділянка у середньочастотній області. Найпоширенішою ЕЕС для електродів на основі оксидів, гідроксидів, сульфідів та молібдатів є схема Рендлса, яка складається з послідовно з'єданого елемента  $R_s$  (опір електроліту, власний опір електроактивного матеріалу та підвідних контактів) з ланкою елементів  $R_{ct}$  (опір перенесення заряду на межі електродний матеріал / електроліт) та  $C_{dl}$  (ємність подвійного електричного шару). З'єднання елементів  $R_{ct}$ - $C_{dl}$  є паралельним, що відповідає протіканню струму через межу розділу тверде тіло / електроліт, який є сумою фарадеївського та нефарадеївського процесів. Також для електродів батарейного типу додатково в ЕЕС послідовно з опором перенесення заряду включений елемент дифузійного імпедансу Варбурга  $Z_w$ , що відповідає дифузії електроактивних частинок до поверхні електродного матеріалу, де вони піддаються окисненню або відновленню. У таблиці 4.2 представлені числові результати фітинга.

Таблиця 4.2.

Параметри ЕЕС

Параметр	Матеріал	
	NiMoO <sub>4</sub> гідрат	NiMoO <sub>4</sub> -400
$R_s$ (Ом)	0,41	0,66
$C_{dl}$ (мФ)	0,35	0,54
$R_{ct}$ (Ом)	0,18	0,13
$Z_w$ (Ом)	0,43	0,89

Значення опору електрохімічної системи  $R_s$  для вихідного NiMoO<sub>4</sub> є нижчим, ніж у відпаленого при 400 °С матеріалу, що свідчить про кращу здатність гідрату NiMoO<sub>4</sub> взаємодіяти з іонами електроліту та вищу електропровідність. Зокрема, нижчий внутрішній опір гідрату NiMoO<sub>4</sub> може бути пов'язаний з протонною провідністю через водневі зв'язки наявних в структурі матеріалу молекул води. Опір перенесення заряду є дещо нижчим для

$\text{NiMoO}_4$ -400 в порівнянні з гідратом, що пояснює менший спад питомої ємності  $\text{NiMoO}_4$ -400 при потенціодинамічному скануванні протягом 100 циклів. Дифузійний опір, що є відображенням процесів перенесення  $\text{OH}^-$  іонів у внутрішню структуру молібдатів нікелю, є меншим для гідрату  $\text{NiMoO}_4$ .

#### 4.4. Енергетичні параметри гібридних електрохімічних систем на основі $\text{NiMoO}_4$

Класичні електрохімічні пристрої накопичення заряду (суперконденсатори) працюють за принципом заряду / розряду ПЕШ, який утворюється на межі розділу електрод/електроліт. Використання пористого вуглецевого матеріалу як електрода ЕК пов'язано з тим, що, крім дешевизни і доступності, ПВМ відносно легко піддається різноманітним модифікаціям, з допомогою яких можливе управління не тільки величиною розвинутої поверхні, але й її станом, розподілом пор за розмірами, провідністю та т.п., які є визначальними при його використанні [147]. В роботі для встановлення питомих параметрів електрохімічних пристроїв використовували ПВМ, отриманий в результаті карбонізації та активації матеріалу рослинного джерела в присутності водяної пари. Карбонізація здійснювалась при температурі 400 °С, співвідношення вуглецевого матеріалу до гідроксиду калію з водою становило 1:1. В результаті гідротермальної карбонізації отримали ПВМ з мікропористою структурою із середнім діаметром пор 2 нм і питомою поверхнею  $\approx 400 \text{ м}^2/\text{г}$  [148].

На рис. 4.17 представлені циклічні вольтамперограми та гальваностатичні заряд / розрядні профілі ЕК на основі електродів ПВМ та 6 М КОН електроліту. Прямокутна форма ЦВА з плато постійного струму вказує на ємнісний тип накопичення заряду. Заокруглені кути на ЦВА зазвичай виникають через опори в системі (рис. 4.17 а). Енергетичні характеристики визначали з розрядних профілів двохелектродної комірки (рис. 4.17 б) за формулами, представленими в розділі 2. Питома ємність електрохімічного суперконденсатора на основі

електродів з ПВМ становила 70, 69 та 65 Ф/г, питома потужність – 102, 266 та 568 Вт/кг, а питома енергія – 9.8, 9.5 та 9 Вт год/кг при струмі розряду 3, 7,5 та 15 мА відповідно. Таким чином, основними недоліками ЕК з ПЕШ є низька питома енергія та вузький діапазон робочої напруги.

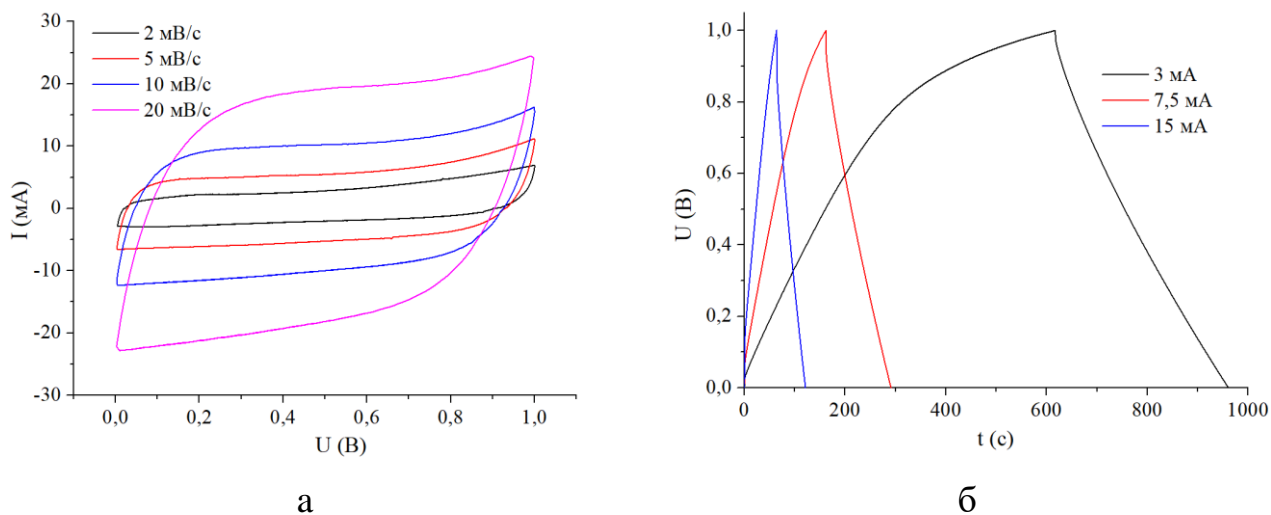


Рис. 4.17. (а) Циклічні вольтамперограми та (б) зарядні / розрядні профілі суперконденсатора на основі пористого вуглецевого матеріалу.

На рис. 4.18 представлено ЦВА електрода на основі ПВМ і електрода  $\text{NiMoO}_4$  при швидкості зміни потенціалу 1 мВ/с у трьохелектродній комірці. Механізм утворення подвійного електричного шару в пористому вуглецевому матеріалі передбачає прикладення потенціалу від -1 до 0 В. При зарядженні електрода на основі ПВМ до -1 В надлишок електронів в матеріалі та катіони ( $\text{K}^+$ ) з електроліту формують ПЕШ. При зміні потенціалу до 0 В відбувається вивільнення накопиченого заряду та дифундування іонів від межі розділу в об'єм електроліту.  $\text{NiMoO}_4$  зазнає окисно-відновних реакцій, що включають зміну ступенів окислення  $\text{Ni}$ , тому його досліджували у додатному потенціальному діапазоні до 0,5 В (рис. 4.18). Таким чином, створення гібридного конденсатора на основі  $\text{NiMoO}_4$  і ПВМ з використанням водного електроліту може ефективно розширити межі робочої напруги електрохімічного пристрою до 1,5 В завдяки поєднанню різних механізмів накопичення заряду. При цьому гібридна конфігурація дозволяє досягати вищої



густини енергії, ніж ЕК з ПЕШ, завдяки використанню фарадеївського електрода, водночас електрод на основі ПВМ сприяє високій густині потужності, забезпечуючи швидкі цикли заряджання / розряджання.

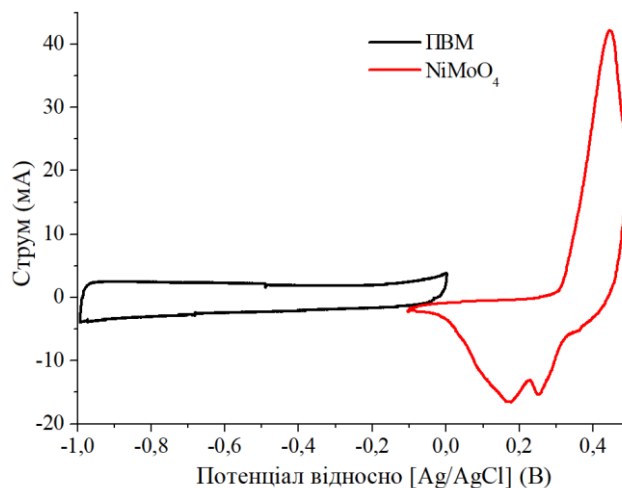


Рис. 4.18. Циклічні вольтамперограми пористого вуглецевого матеріалу (чорна лінія) та гідрату  $\text{NiMoO}_4$  (червона лінія), отримані при дослідженні електродів у трьохелектродній комірці з водним електролітом КОН.

З метою вивчення електрохімічних параметрів енергозберігаючих пристроїв на основі молібдату нікелю сформовано гібридні двохелектродні комірки з використанням 6 М КОН електроліту на основі пористого вуглецевого матеріалу як негативного електрода та  $\text{NiMoO}_4$  – як позитивного електрода. Принцип роботи такого гібридного конденсатора є таким (рис. 4.19). Коли на клеми гібридного конденсатора подається напруга, створюється електричне поле, яке змушує іони в електроліті ( $\text{K}^+$  і  $\text{OH}^-$ ) мігрувати до відповідних електродів. Під час процесу зарядження іони нікелю в катоді окислюються,  $\text{Ni}^{2+}$  перетворюється на  $\text{Ni}^{3+}$ . Водночас на аноді з ПВМ формується подвійний електричний шар. Під час процесу розряджання ГК відбуваються зворотні окисно-відновні реакції на катоді, зокрема  $\text{Ni}^{3+}$  відновлюються до свого початкового стану (наприклад,  $\text{Ni}^{2+}$ ), вивільняючи електрони назад у коло. Накопичений анодом заряд вивільняється, коли іони  $\text{K}^+$  залишають вуглецеву поверхню. Таким чином, електрони течуть від

вуглецевого анода через зовнішній контур до навантаження, забезпечуючи живлення пристрою, підключеного до конденсатора.

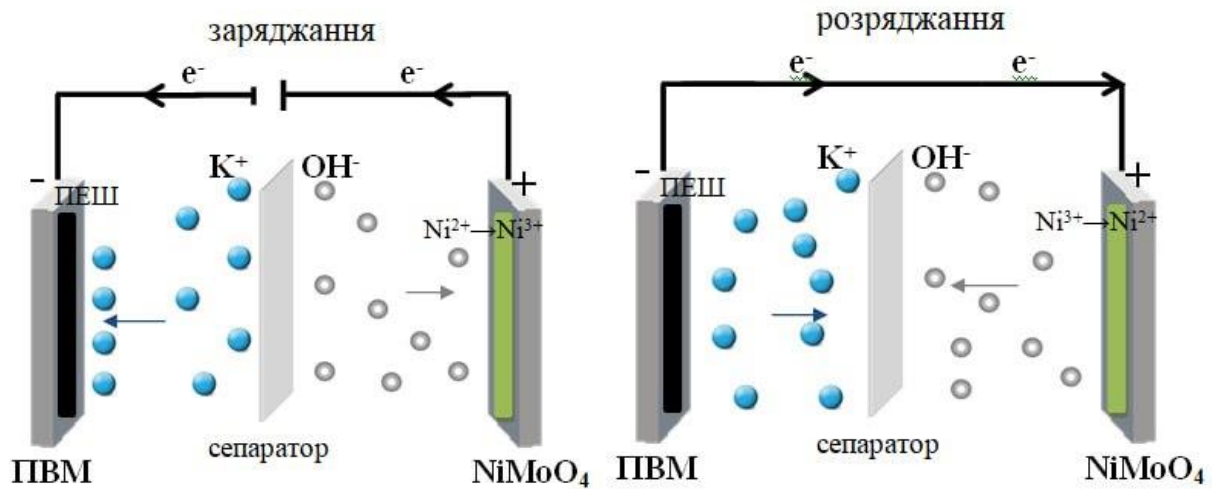


Рис. 4.19. Принцип роботи гібридного конденсатора на основі пористого вуглецевого матеріалу та  $\text{NiMoO}_4$  в 6 М КОН.

Для гібридного конденсатора кількість отриманого або втраченого заряду на електроді батарейного типу ( $Q_B$ ) має дорівнювати заряду на ємнісному електроді ( $Q_C$ ). Зберігання заряду двох електродів можна описати таким співвідношенням:

$$Q_B = m_B q_B = m_C q_C = Q_C$$

$$\frac{m_B}{m_C} = \frac{C_C U_C}{C_B U_B} \quad (4.4),$$

де  $m_C$  та  $m_B$  – активні маси ємнісного та батарейного електродів відповідно,  $C_C$  і  $C_B$  – їх питомі ємності,  $U_C$  і  $U_B$  – діапазони робочих потенціалів.

У потенціальному діапазоні -0,1-0,5 В питома ємність  $\text{NiMoO}_4$ -60 становила 725 Ф/г. Питома ємність пористого вуглецевого матеріалу при дослідженні його в трьохелектродній комірці становила 90 Ф/г при 1 мВ/с у потенціальному діапазоні -1-0 В. Врахувавши співвідношення 4.4, отримали  $m_B=0.21m_C$ . На рис. 4.20 представлені циклічні вольтамперні криві при швидкості сканування 2-20 мВ/с та заряд / розрядні криві при питомих струмах 3, 7,5 та 15 мА гібридного конденсатора  $\text{NiMoO}_4$ -60//ПВМ з урахуванням балансу мас, тобто активна маса ПВМ в ємнісному електроді дорівнювала

25 мг, тоді як  $\text{NiMoO}_4\text{-60}$  – 5.2 мг. Питома ємність такої гібридної комірки досягала 66, 60 і 54 Ф/г при струмах 3, 7,5 та 15 мА відповідно.

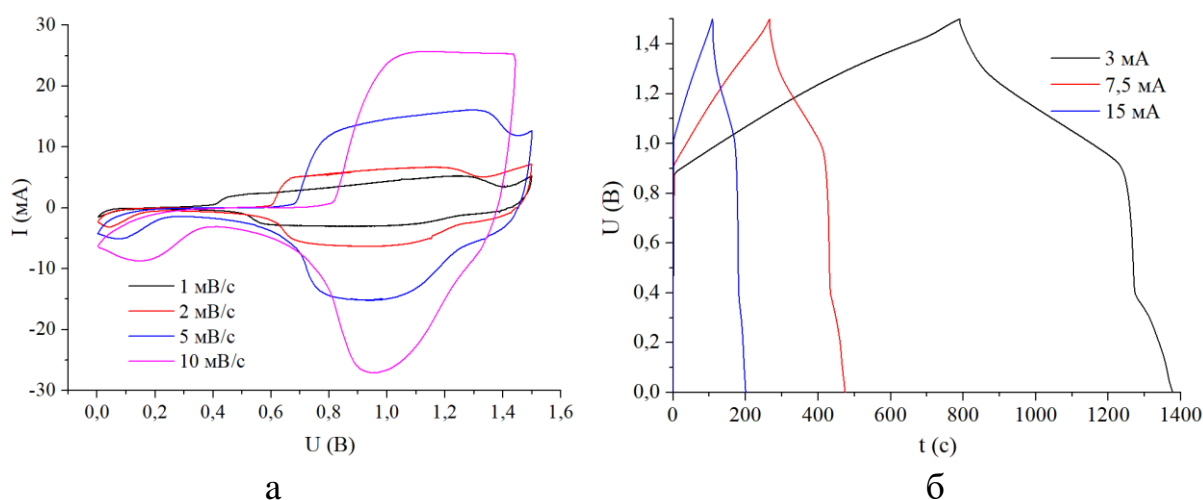


Рис. 4.20. (а) Циклічні вольтамперограми та (б) гальваностатичні зарядні / розрядні криві гібридної електрохімічної комірки на основі ПВМ та  $\text{NiMoO}_4\text{-60}$  з урахуванням балансу маси електродів.

Циклічні вольтамперограми гібридних конденсаторів на основі гідротермально-отриманого та модифікованих молібдатів нікелю, а саме ГК: вихідний  $\text{NiMoO}_4$ //ПВМ,  $\text{NiMoO}_4\text{-60}$ //ПВМ та  $\text{NiMoO}_4\text{-L}$ //ПВМ, при швидкості сканування 1-10 мВ/с представлені на рис. 4.21 а-в. При формуванні електродів для цих ГК не враховували балансу мас, тобто активна маса електрода з пористим вуглецевим матеріалом становила 15 мг, а активна маса електрода з  $\text{NiMoO}_4$  також дорівнювала 15 мг. Форма циклічних вольтамперограм є квазіпрямокутною. Наявність редокс піків на ЦВА у потенціальному діапазоні 0-1,5 В свідчить про накопичення заряду за рахунок проходження фарадеївських реакцій, що характерне для молібдатів нікелю, водночас плоскі ділянки відповідають заряду / розряду подвійного електричного шару вуглецевого матеріалу. При вищій швидкості сканування форма ЦВА стає округлішою, що вказує на збільшення опору систем і сповільнення часу відгуку електрохімічних реакцій.

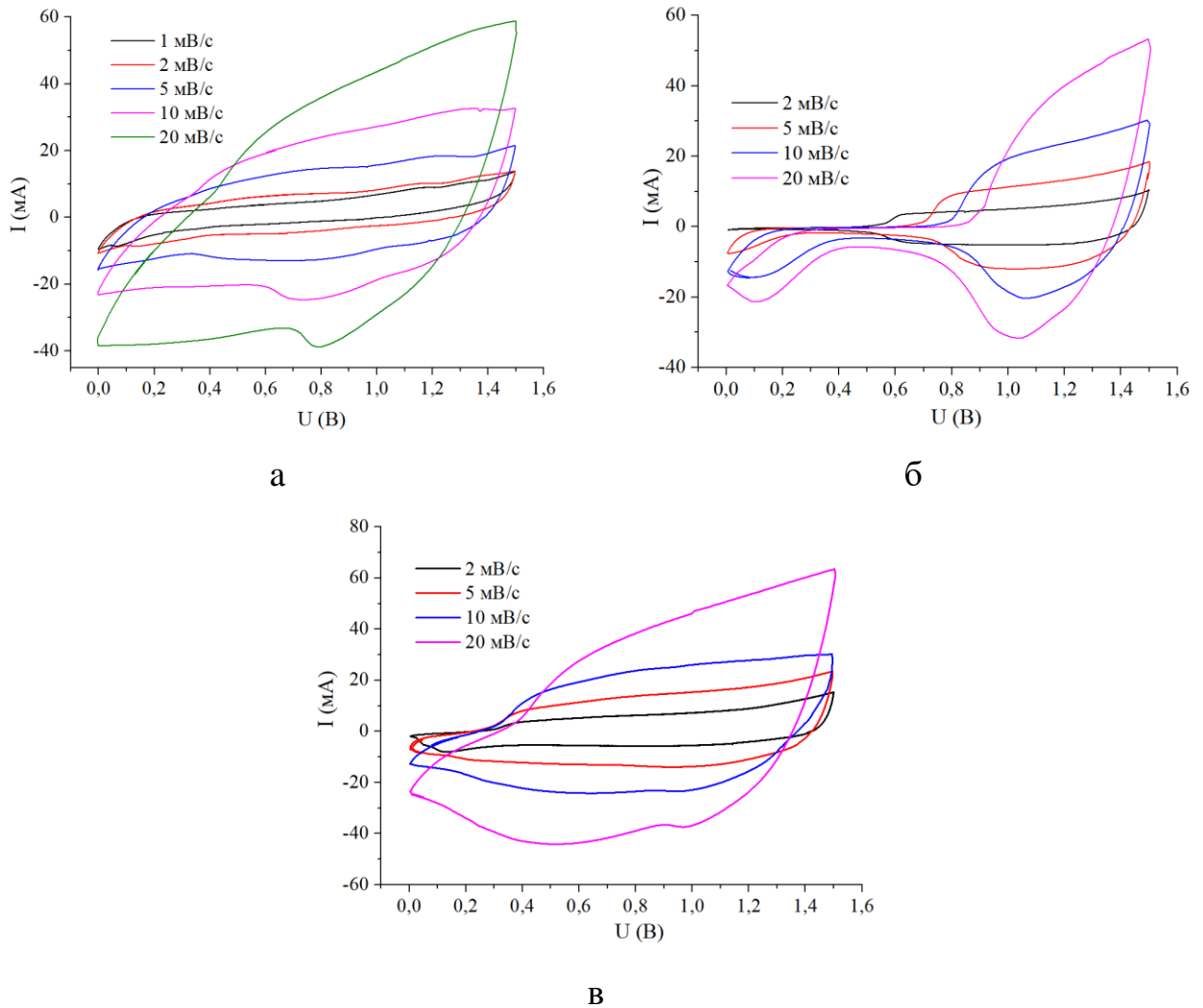


Рис. 4.21. ЦВА гібридних конденсаторів: (а) вихідний гідрат  $\text{NiMoO}_4$ //ПВМ, (б)  $\text{NiMoO}_4$ -60//ПВМ та (в)  $\text{NiMoO}_4$ -L//ПВМ.

Гальваностатичні заряд / розрядні профілі у потенціальному діапазоні 0-1,5 В при струмах 3, 7,5 та 15 мА трьох гібридних систем представлені на рис. 4.22 а-в. Спостережуване плато на ГЗР кривих узгоджується із формою циклічних вольтамперограм. При низькій величині струму електродні матеріали повністю доступні для дифузії іонів електроліту до внутрішніх активних центрів. Зі збільшенням величини струму ємність окремого електрода зменшується через неповне використання матеріалу. Питомі енергетичні параметри ГК, зокрема ємність, потужність та енергію, визначали з гальваностатичних розрядних кривих за формулами 2.4, 2.5 та 2.11. Числові значення цих параметрів наведені в таблиці 4.3.

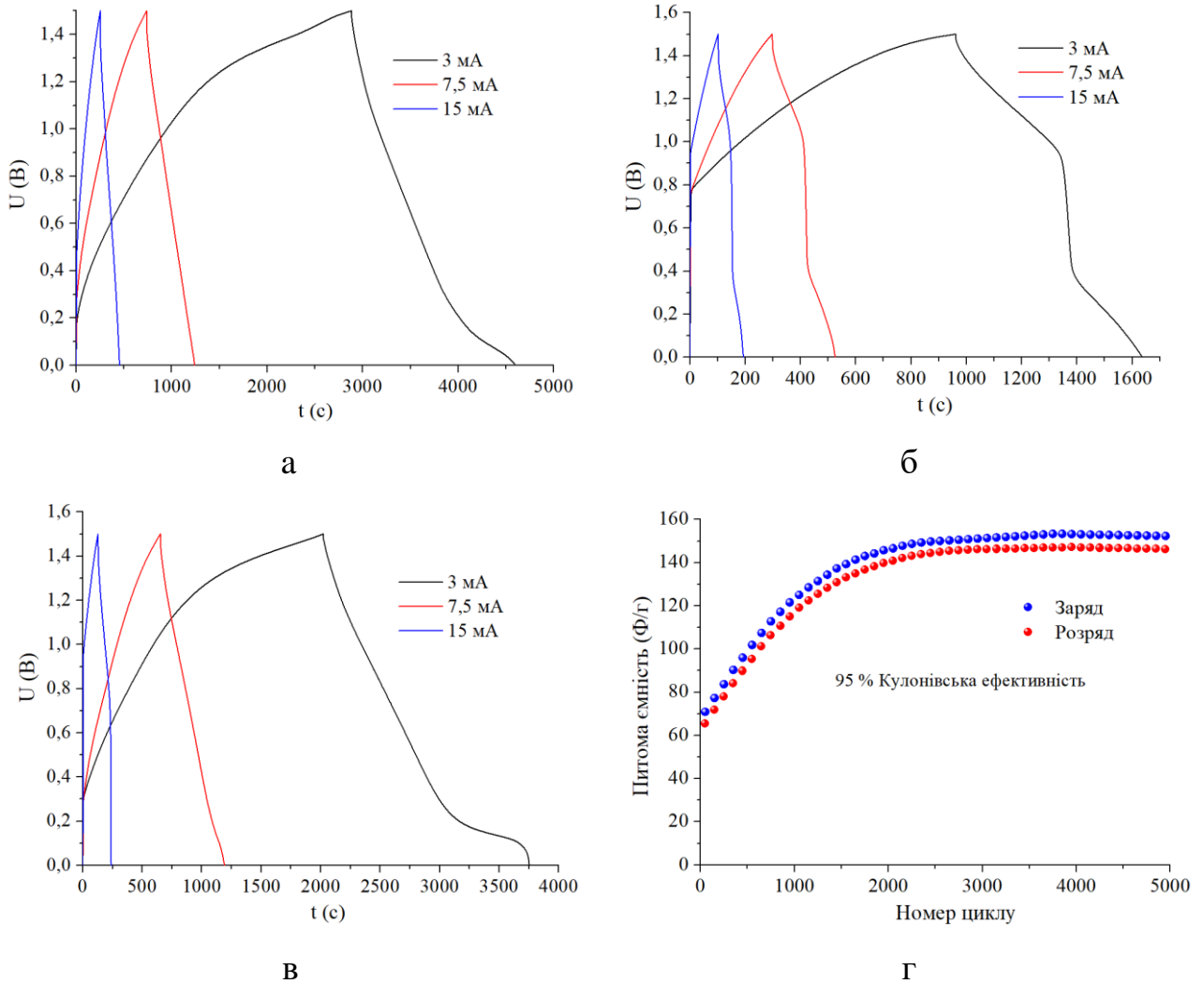


Рис. 4.22. ГЗР профілі гібридних конденсаторів: (а) вихідний гідрат  $\text{NiMoO}_4//\text{ПВМ}$ , (б)  $\text{NiMoO}_4\text{-60//ПВМ}$  та (в)  $\text{NiMoO}_4\text{-L//ПВМ}$ . (г) Кулонівська ефективність гібридної електрохімічної системи  $\text{NiMoO}_4\text{-L//ПВМ}$ .

Таблиця 4.3.

Параметри гібридних електрохімічних систем на основі ПВМ та  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого гідротермальним методом та модифікованого ультразвуком і лазерним опроміненням

	$\text{NiMoO}_4$			$\text{NiMoO}_4\text{-60}$			$\text{NiMoO}_4\text{-L}$		
Струм розряду (мА)	3	7,5	15	3	7,5	15	3	7,5	15
Питома ємність (Ф/г)	232	175	147	92	79	66	233	185	78
Питома енергія (Вт год/кг)	73	55	46	29	25	21	73	58	24
Питома потужність (Вт/кг)	152	391	821	152	391	809	151	385	792

Вищу питому ємність ГК на основі лазерно-модифікованого матеріалу можна пояснити тим, що на початкових етапах сканування активний матеріал повністю не задіяний в інтеркаляції йонів електроліту. Під час багаторазового циклювання гібридної електрохімічної системи на основі  $\text{NiMoO}_4\text{-L}$  при струмі 15 мА (рис. 4.22 г) більша кількість нікелю перетворюється в оксигідроксид нікелю, збільшуючи таким чином площу поверхні матеріалу, що бере участь в окисно-відновній реакції. Це призводить до росту тривалості розряду і, відповідно, вищої питомої ємності матеріалу та 95% кулонівської ефективності. Гібридний конденсатор на основі  $\text{NiMoO}_4\text{-L//ПВМ}$  забезпечував питому ємність 233 Ф/г при струмі розряду 3 мА. Питома енергія суперконденсатора становила 73 Вт год/кг при потужності 152 Вт/кг, що набагато вище, ніж у симетричного конденсатора з ПВМ (9,8 Вт год/кг). Таким чином, електрохімічні характеристики гібридних конденсаторів на основі  $\text{NiMoO}_4$  продемонстрували їх придатність для практичного застосування.

## ВИСНОВКИ

1. У результаті гідротермального синтезу отримано нанокристалічний гідрат  $\text{NiMoO}_4$  з триклінною кристалічною структурою. Показано, що внаслідок ультразвукової модифікації отриманого  $\text{NiMoO}_4$  відбувається перерозподіл пор за розмірами, а саме: збільшується об'єм мезопор діаметром 20 - 28 нм у зразках, модифікованих протягом 60 та 90 хвилин, що спричинено появою ударних хвиль.

2. Виявлено, що поверхня вихідного та лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$  містить нанокластери, які складаються з нанострижнів. Нанострижні вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  формують пучки з великою кількістю пор між ними. Після лазерного опромінення спостерігається зменшення розмірів нанострижнів та їх ущільнення.

3. З'ясовано, що частотне положення окремих спектральних смуг Раманівського спектра лазерно-опроміненого матеріалу на  $1-5 \text{ cm}^{-1}$  зміщується у високочастотну область та має місце зменшення їх інтегральної інтенсивності порівняно з вихідним  $\text{NiMoO}_4$ , що спричинено появою структурних дефектів після лазерного опромінення.

4. З аналізу електричних властивостей  $\text{NiMoO}_4$  встановлено, що енергія активації носіїв заряду зразків модифікованих ультразвуком протягом 60 хвилин становить 0,09 eV і є найнижчою серед модифікованих матеріалів, що пов'язано з протонною провідністю. Зокрема, провідність відбувається через водневі зв'язки, утворені ґратковими та координованими молекулами води між  $\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})$  комплексами.

5. Мікрохвильовим синтезом отримано нанокристалічний гідрат  $\text{NiMoO}_4$  з середнім розміром областей когерентного розсіювання 20 нм. На X-променевої дифрактограмі зразка відпаленого при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  є максимум при  $26.7^\circ$ , характерний для  $\beta\text{-NiMoO}_4$  структури, водночас на Раман спектрах наявний пік при  $707 \text{ cm}^{-1}$ , що є характерним для  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ . Таким чином, у результаті температурної обробки гідрату при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  отримали  $\text{NiMoO}_4$ , який є сумішшю  $\alpha$  і  $\beta$  фаз.

6. Аналіз потенціодинамічних залежностей гідрату  $\text{NiMoO}_4$  свідчить, що при швидкості сканування 1 мВ/с на циклічних вольтамперограмах наявні широкий анодний пік та два катодні піки, що відповідають за утворення  $\alpha$  і  $\beta$  фази гідроксиду нікелю при частковій гідратації нікель-оксидних комплексів молібдату нікелю. Найвищу питому ємність досягає гідрат  $\text{NiMoO}_4$ , підданий ультразвуковому впливу протягом 60 хвилин, яка при швидкості сканування 1 мВ/с у потенціальному діапазоні -0,1-0,5 В становить 725 Ф/г (тоді як вихідного  $\text{NiMoO}_4$  - 575 Ф/г) та 892 Ф/г при струмі розряду 0,2 А/г (692 Ф/г для вихідного матеріалу).

7. Встановлено, що оптимальними умовами лазерної модифікації  $\text{NiMoO}_4$  є тривалість опромінення протягом 5 хв з енергією в імпульсі 70 мДж/см<sup>2</sup>. Однак лазерно-модифікований  $\text{NiMoO}_4$  має дещо нижчу питому ємність порівняно з вихідним матеріалом, що пов'язано зі збільшенням опору перенесення заряду та обмеженням швидкості електрохімічної реакції, що має місце не лише на безпосередній поверхні розділу електрод / електроліт, але й усередині об'єму матеріалу.

8. Сформовано гібридні двоелектродні комірки з використанням 6 М КОН електроліту на основі пористого вуглецевого матеріалу як негативного електрода та  $\text{NiMoO}_4$  – як позитивного електрода. Показано, що ГК на основі лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$  має високу питому ємність і кулонівську ефективність (до 95 %) для значної кількості циклів заряду / розряду, що робить його перспективним при застосуванні в сучасній енергетичній галузі.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dutta, A., Mitra, S., Basak, M., & Banerjee, T. (2023). A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception. *Energy Storage*, 5(1), e339. DOI: 10.1002/est2.339.
2. Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P. L., Salanne, M., ... & Simon, P. (2018). Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. *Materials today*, 21(4), 419-436. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.01.035.
3. Zhao, J., & Burke, A. F. (2021). Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation. *Journal of energy chemistry*, 59, 276-291. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.11.013.
4. Wilberforce, T., Thompson, J., & Olabi, A. G. (2021). Classification of energy storage materials. In *Encyclopedia of Smart Materials* (pp. 8-14). Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11762-X.
5. Bisquert, J. (2008). Physical electrochemistry of nanostructured devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(1), 49-72. DOI: 10.1039/B709316K.
6. Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Favier, F., & Brousse, T. (2016). Improving the volumetric energy density of supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 206, 458-463. DOI:10.1016/j.electacta.2016.01.171.
7. Patil, S. S., Bhat, T. S., Teli, A. M., Beknalkar, S. A., Dhavale, S. B., Faras, M. M., ... & Patil, P. S. (2020). Hybrid solid state supercapacitors (HSSC's) for high energy & power density: an overview. *Engineered Science*, 12(30), 38-51. DOI:10.30919/es8d1140.
8. Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., ... & Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International journal of hydrogen energy*, 34(11), 4889-4899. DOI:10.1016/j.ijhydene.2009.04.005.
9. Kirchner, K., Kirchner, T., Ivaništšev, V., & Fedorov, M. V. (2013). Electrical double layer in ionic liquids: Structural transitions from multilayer to

monolayer structure at the interface. *Electrochimica Acta*, *110*, 762-771. DOI:10.1016/j.electacta.2013.05.049.

10. Zhu, S., Ni, J., & Li, Y. (2020). Carbon nanotube-based electrodes for flexible supercapacitors. *Nano Research*, *13*, 1825-1841. DOI:10.1007/s12274-020-2729-5.

11. Hu, X., Wu, H., Liu, S., Gong, S., Du, Y., Li, X., ... & Qu, J. (2021). Fabrication of organic shape-stabilized phase change material and its energy storage applications. *Engineered Science*, *17*, 1-27. DOI:10.30919/es8d474.

12. Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., & Van Schalkwijk, W. (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature materials*, *4*(5), 366-377. DOI:10.1038/nmat1368.

13. Manne, A. S., & Richels, R. G. (1993). The EC proposal for combining carbon and energy taxes The implications for future CO<sub>2</sub> emissions. *Energy Policy*, *21*(1), 5-12. DOI:10.1016/0301-4215(93)90203-r.

14. Noel, M., & Suryanarayanan, V. (2002). Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. *Journal of power sources*, *111*(2), 193-209. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00308-7.

15. Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y. (2016). Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, *45*(21), 5925-5950. DOI:10.1039/c5cs00580a.

16. Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, *7*(11), 845-854. DOI:10.1038/nmat2297.

17. Conway, B.E. (1999) *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer. DOI:10.1007/978-1-4757-3058-6.

18. Conway, B. E. (1991). Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, *138*(6), 1539-1548. DOI 10.1149/1.2085829.

19. Kötzt, R., & Carlen, M. J. E. A. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica acta*, 45(15-16), 2483-2498. DOI:10.1177/14624740022227908.
20. Bhojane, P. (2022). Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. *Journal of Energy Storage*, 45, 103654. DOI: 10.1016/j.est.2021.103654.
21. Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical society reviews*, 38(9), 2520-2531. DOI:10.1039/B813846J.
22. Gerischer, H. (1973). MJ Sparnaay: The Electrical Double Layer; Vol. 4 of Properties of Interfaces; Topic 14 of The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Pergamon Press, Oxford 1972. 415 Seiten. DOI:10.1002/bbpc.19730770817.
23. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1983). Electrochemical methods: fundamentals and applications. *Surf. Technol*, 20(1), 91-92.
24. Bockris, J. M., Devanathan, M. A. V., & Müller, K. (1965). On the structure of charged interfaces. In *Electrochemistry* (pp. 832-863). Pergamon. DOI: 10.1016/B978-1-4831-9831-6.50068-0.
25. Nakamura, M., Nakanishi, M., & Yamamoto, K. (1996). Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors. *Journal of power sources*, 60(2), 225-231. DOI:10.1007/s11431-011-4708-2.
26. Zhai, Z., Zhang, L., Du, T., Ren, B., Xu, Y., Wang, S., ... & Liu, Z. (2022). A review of carbon materials for supercapacitors. *Materials & Design*, 221, 111017. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111017.
27. Chen, L. F., Zhang, X. D., Liang, H. W., Kong, M., Guan, Q. F., Chen, P., ... & Yu, S. H. (2012). Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *ACS nano*, 6(8), 7092-7102. DOI: 10.1021/nn302147s.

28. Abdah, M. A. A. M., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S., & Sulaiman, Y. (2020). Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Materials & Design*, *186*, 108199. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108199.
29. Wang, J., Wang, J., Kong, Z., Lv, K., Teng, C., & Zhu, Y. (2017). Conducting-polymer-based materials for electrochemical energy conversion and storage. *Advanced Materials*, *29*(45), 1703044. DOI: 10.1002/adma.201703044.
30. Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D. E., Presser, V., & Augustyn, V. (2020). Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials. *Chemical Reviews*, *120*(14), 6738-6782. DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00170.
31. Frackowiak, E. (2013). Electrode materials with pseudocapacitive properties. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, 207-237. DOI: 10.1002/9783527646661
32. Tyagi, A., & Gupta, R. K. (2016). 11 Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications. DOI:10.1201/b19168-11.
33. Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., ... & Kaner, R. B. (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical reviews*, *118*(18), 9233-9280. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00252.
34. Ding, J., Hu, W., Paek, E., & Mitlin, D. (2018). Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium. *Chemical reviews*, *118*(14), 6457-6498. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00116.
35. Simon, P., Gogotsi, Y., & Dunn, B. (2014). Where do batteries end and supercapacitors begin?. *Science*, *343*(6176), 1210-1211. DOI:10.1126/science.1249625.
36. Salinas-Torres, D., Sieben, J. M., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amorós, D., & Morallon, E. (2013). Asymmetric hybrid capacitors based on activated carbon and activated carbon fibre–PANI electrodes. *Electrochimica Acta*, *89*, 326-333. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.039.

37. Simon, P., Brousse, T., & Favier, F. (2017). *Supercapacitors based on carbon or pseudocapacitive materials*. John Wiley & Sons.
38. Liu, H., Liu, X., Wang, S., Liu, H. K., & Li, L. (2020). Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. *Energy Storage Materials*, 28, 122-145. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.03.003.
39. Dai, Z., Peng, C., Chae, J. H., Ng, K. C., & Chen, G. Z. (2015). Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors. *Scientific reports*, 5(1), 9854. DOI:10.1038/srep09854.
40. Ariga, K., Vinu, A., Miyahara, M., Hill, J. P., & Mori, T. (2007). One-pot separation of tea components through selective adsorption on pore-engineered nanocarbon, carbon nanocage. *Journal of the American Chemical Society*, 129(36), 11022-11023. DOI: 10.1021/ja074870t
41. Maji, S., Shrestha, L. K., & Ariga, K. (2020). Nanoarchitectonics for nanocarbon assembly and composite. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(1), 42-55. DOI: 10.1007/s10904-019-01294-x.
42. Akiyama, T. (2019). Development of fullerene thin-film assemblies and fullerene-diamine adducts towards practical nanocarbon-based electronic materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 92(7), 1181-1199. DOI: 10.1246/bcsj.20190079.
43. Budzulyak, I., Yablon, L., Khemii, M., Kotsyubynsky, V., Ilnytskyi, R., Rachiy, B., & Panko, I. (2024). Fractal structure of laser-irradiated porous carbon material. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 32(4), 329-332. DOI: 10.1080/1536383X.2023.2282096.
44. McCusker, L. B., Liebau, F., & Engelhardt, G. (2001). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, 73(2), 381-394. DOI:10.1351/pac200173020381.
45. Yang, W., Ratinac, K. R., Ringer, S. P., Thordarson, P., Gooding, J. J., & Braet, F. (2010). Kohlenstoffnanomaterialien für Biosensoren: Nanoröhren oder

Graphen—was eignet sich besser?. *Angewandte Chemie*, 122(12), 2160-2185. DOI:10.1002/ange.200903463.

46. Wu, Z. S., Ren, W., Wang, D. W., Li, F., Liu, B., & Cheng, H. M. (2010). High-energy MnO<sub>2</sub> nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS nano*, 4(10), 5835-5842.. DOI:10.1021/nn101754k.

47. Wang, H., Zhang, L., Tan, X., Holt, C. M., Zahiri, B., Olsen, B. C., & Mitlin, D. (2011). Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(35), 17599-17605. DOI: 10.1021/jp2049684.

48. Han, G., Liu, Y., Zhang, L., Kan, E., Zhang, S., Tang, J., & Tang, W. (2014). MnO<sub>2</sub> nanorods intercalating graphene oxide/polyaniline ternary composites for robust high-performance supercapacitors. *Scientific reports*, 4(1), 4824. DOI:10.1038/srep04824.

49. Li, L., Zhang, Y., Shi, F., Zhang, Y., Zhang, J., Gu, C., ... & Tu, J. (2014). Spinel manganese–nickel–cobalt ternary oxide nanowire array for high-performance electrochemical capacitor applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(20), 18040-18047. DOI:10.1021/am5048653.

50. Luo, J. M., Gao, B., & Zhang, X. G. (2008). High capacitive performance of nanostructured Mn–Ni–Co oxide composites for supercapacitor. *Materials Research Bulletin*, 43(5), 1119-1125. DOI:10.1016/j.materresbull.2007.06.006.

51. Senthilkumar, B., Sankar, K. V., Selvan, R. K., Danielle, M., & Manickam, M. (2013). Nano  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> as a new electrode for electrochemical supercapacitors. *Rsc Advances*, 3(2), 352-357. DOI:10.1039/c2ra22743f.

52. Tseng, C. C., Lee, J. L., Liu, Y. M., Ger, M. D., & Shu, Y. Y. (2013). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of spinel nickel cobaltite and application for supercapacitors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(3), 415-419. DOI:10.1016/j.jtice.2012.12.014.

53. Lin, L., Liu, T., Liu, J., Sun, R., Hao, J., Ji, K., & Wang, Z. (2016). Facile synthesis of groove-like NiMoO<sub>4</sub> hollow nanorods for high-performance

supercapacitors. *Applied Surface Science*, 360, 234-239. DOI:10.1016/j.apsusc.2015.11.018.

54. Liu, M. C., Kong, L. B., Lu, C., Li, X. M., Luo, Y. C., & Kang, L. (2013). Facile fabrication of CoMoO<sub>4</sub> nanorods as electrode material for electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 94, 197-200. DOI:10.1016/j.matlet.2012.12.057.

55. Wu, H., Lou, Z., Yang, H., & Shen, G. (2015). A flexible spiral-type supercapacitor based on ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorod electrodes. *Nanoscale*, 7(5), 1921-1926. DOI:10.1039/C4NR06336H.

56. Zhang, Y., Li, L., Su, H., Huang, W., & Dong, X. (2015). Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 43-59. DOI:10.1039/C4TA04996A

57. Jothi, P. R., Shanthi, K., Salunkhe, R. R., Pramanik, M., Malgras, V., Alshehri, S. M., & Yamauchi, Y. (2015). Synthesis and characterization of  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> nanorods for supercapacitor application. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(22), 3694-3699. DOI:10.1002/ejic.201500410.

58. Ajay, A., Paravannoor, A., Joseph, J., Amruthalakshmi, V., Anoop, S. S., Nair, S. V., & Balakrishnan, A. (2015). 2 D amorphous frameworks of NiMoO<sub>4</sub> for supercapacitors: defining the role of surface and bulk controlled diffusion processes. *Applied Surface Science*, 326, 39-47. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.016.

59. Moosavifard, S. E., Shamsi, J., & Ayazpour, M. (2015). 2D high-ordered nanoporous NiMoO<sub>4</sub> for high-performance supercapacitors. *Ceramics International*, 41(1), 1831-1837. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.130.

60. Cai, D., Liu, B., Wang, D., Liu, Y., Wang, L., Li, H., ... & Wang, T. (2014). Facile hydrothermal synthesis of hierarchical ultrathin mesoporous NiMoO<sub>4</sub> nanosheets for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 115, 358-363. DOI:10.1016/j.electacta.2013.10.154.

61. Jothi, P. R., Kannan, S., & Velayutham, G. (2015). Enhanced methanol electro-oxidation over in-situ carbon and graphene supported one dimensional

NiMoO<sub>4</sub> nanorods. *Journal of Power Sources*, 277, 350-359. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.137.

62. Guo, D., Luo, Y., Yu, X., Li, Q., & Wang, T. (2014). High performance NiMoO<sub>4</sub> nanowires supported on carbon cloth as advanced electrodes for symmetric supercapacitors. *Nano Energy*, 8, 174-182. DOI:10.1016/j.nanoen.2014.06.002.

63. Liu, T., Chai, H., Jia, D., Su, Y., Wang, T., & Zhou, W. (2015). Rapid microwave-assisted synthesis of mesoporous NiMoO<sub>4</sub> nanorod/reduced graphene oxide composites for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 180, 998-1006. DOI:10.1016/j.electacta.2015.07.175.

64. Candelaria, S. L., Shao, Y., Zhou, W., Li, X., Xiao, J., Zhang, J. G., ... & Cao, G. (2012). Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano energy*, 1(2), 195-220. DOI:10.1016/j.nanoen.2011.11.006.

65. Bose, S., Kuila, T., Mishra, A. K., Rajasekar, R., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2012). Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(3), 767-784. DOI:10.1039/C1JM14468E.

66. Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical society reviews*, 38(9), 2520-2531, DOI:10.1039/B813846J

67. Rodriguez, J. A., Chaturvedi, S., Hanson, J. C., Albornoz, A., & Brito, J. L. (1998). Electronic properties and phase transformations in CoMoO<sub>4</sub> and NiMoO<sub>4</sub>: XANES and time-resolved synchrotron XRD studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(8), 1347-1355. DOI: 10.1021/jp972137q.

68. Haetge, J., Djerdj, I., & Brezesinski, T. (2012). Nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> with an ordered mesoporous morphology as potential material for rechargeable thin film lithium batteries. *Chemical Communications*, 48(53), 6726-6728. DOI: 10.1039/C2CC31570J.

69. Watcharatharapong, T., Minakshi Sundaram, M., Chakraborty, S., Li, D., Shafiullah, G. M., Aughterson, R. D., & Ahuja, R. (2017). Effect of transition metal



cations on stability enhancement for molybdate-based hybrid supercapacitor. *ACS applied materials & interfaces*, 9(21), 17977-17991. DOI: 10.1021/acsami.7b03836.

70. Liu, X., Meng, J., Ni, K., Guo, R., Xia, F., Xie, J., ... & Zhao, D. (2020). Complete reconstruction of hydrate pre-catalysts for ultrastable water electrolysis in industrial-concentration alkali media. *Cell Reports Physical Science*, 1(11). DOI: 10.1016/j.xcrp.2020.100241

71. Jakeman, R. J. B., Kwiecien, M. J., Reiff, W. M., Cheetham, A. K., & Torardi, C. C. (1991). A new ferric orthoarsenate hydrate: structure and magnetic ordering of  $\text{FeAsO}_4 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry*, 30(13), 2806-2811. DOI: 10.1021/ic00013a019

72. Eda, K., Uno, Y., Nagai, N., Sotani, N., & Whittingham, M. S. (2005). Crystal structure of cobalt molybdate hydrate  $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 178(9), 2791-2797. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.014

73. Eda, K., Kato, Y., Ohshiro, Y., Sugitani, T., & Whittingham, M. S. (2010). Synthesis, crystal structure, and structural conversion of Ni molybdate hydrate  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 183(6), 1334-1339. DOI:10.1016/j.jssc.2010.04.009.

74. Ayyaluri, R. R., Krishna, B. V., Ankinapalli, O. R., & Yu, J. S. (2024). Facile hydrothermal synthesis of  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  nanorods-like structures as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries. *Journal of Energy Storage*, 78, 110171, DOI:10.1016/j.est.2023.110171.

75. Qing, C., Liu, Y., Sun, X., OuYang, X., Wang, H., Sun, D., ... & Tang, Y. (2016). Controlled growth of  $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanoflake and nanowire arrays on Ni foam for superior performance of asymmetric supercapacitors. *RSC advances*, 6(72), 67785-67793. DOI:10.1039/c6ra13483a .

76. Liu, P., Deng, Y., Zhang, Q., Hu, Z., Xu, Z., Liu, Y., ... & Ai, Z. (2015). Facile synthesis and characterization of high-performance  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  nanorods electrode material for supercapacitors. *Ionics*, 21, 2797-2804. DOI:10.1007/s11581-015-1462-7 .

77. Liu, M. C., Kang, L., Kong, L. B., Lu, C., Ma, X. J., Li, X. M., & Luo, Y. C. (2013). Facile synthesis of  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  nanorods as a positive electrode material for supercapacitors. *Rsc Advances*, 3(18), 6472-6478. DOI:10.1039/c3ra22993a .
78. Kumar, Y. A., Singh, S., Kulurumotlakatla, D. K., & Kim, H. J. (2020). A  $\text{MoNiO}_4$  flower-like electrode material for enhanced electrochemical properties via a facile chemical bath deposition method for supercapacitor applications. *New Journal of Chemistry*, 44(2), 522-529, DOI:10.1039/C9NJ05529K
79. Xu, X., Liu, Q., & Zhang, X. (2018). A novel hierarchical flower-like  $\text{NiMoO}_4$  for supercapacitors. *Chemistry Letters*, 47(9), 1213-1215. DOI:10.1246/cl.180462.
80. Chen, D., Zhang, Y., & Tu, C. (2012). Preparation of high saturation magnetic  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by microwave-assisted ball milling. *Materials Letters*, 82, 10-12. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.034
81. Xu, L., Ding, Y. S., Chen, C. H., Zhao, L., Rimkus, C., Joesten, R., & Suib, S. L. (2008). 3D flowerlike  $\alpha$ -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Chemistry of Materials*, 20(1), 308-316. DOI: 10.1021/cm702207w.
82. Sankar, K. V., Senthilkumar, S. T., Berchmans, L. J., Sanjeeviraja, C., & Selvan, R. K. (2012). Effect of reaction time on the synthesis and electrochemical properties of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles by microwave assisted reflux method. *Applied surface science*, 259, 624-630. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.087
83. Wan, H., Jiang, J., Ji, X., Miao, L., Zhang, L., Xu, K., ... & Ruan, Y. (2013). Rapid microwave-assisted synthesis  $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanoclusters for supercapacitors. *Materials Letters*, 108, 164-167, DOI:10.1016/j.matlet.2013.06.099.
84. Seevakan, K., Manikandan, A., Devendran, P., Shameem, A., & Alagesan, T. (2018). Microwave combustion synthesis, magneto-optical and electrochemical properties of  $\text{NiMoO}_4$  nanoparticles for supercapacitor application. *Ceramics International*, 44(12), 13879-13887, DOI:10.1016/j.ceramint.2018.04.235.

85. Qi, Z., Huang, S., Younis, A., Chu, D., & Li, S. (2016). Nanostructured metal oxides-based electrode in supercapacitor applications. *Supercapacitor Design and Applications*, 7, 411-456, DOI:10.5772/65155
86. Yang, X., Han, E., He, Y., Liu, J., Tian, Y., Du, C., ... & Gao, L. (2021). Influence of template agent on NiMoO<sub>4</sub> for high-performance hybrid energy storage devices. *Ionics*, 27, 875-887, DOI:10.1007/s11581-020-03831-y.
87. Suslick, K. S. (1990). Sonochemistry. *science*, 247(4949), 1439-1445. DOI:10.1126/science.247.4949.1439.
88. Xu, H., Zeiger, B. W., & Suslick, K. S. (2013). Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2555-2567. DOI:10.1039/c2cs35282f.
89. Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, 22(10), 1039-1059, DOI:10.1002/adma.200904093.
90. Sancheti, S. V., & Gogate, P. R. (2016). A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, DOI:10.1016/j.ultsonch. 2016.08.009.
91. Zhang, Y., Tao, L., Xie, C., Wang, D., Zou, Y., Chen, R., ... & Wang, S. (2020). Defect engineering on electrode materials for rechargeable batteries. *Advanced Materials*, 32(7), 1905923, DOI:10.1002/adma.201905923.
92. Kumar, A. (2016). *Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-Azobenzene nanocomposite as Photoanode for Dye Sensitized Solar Cells and other Optoelectronic devices Applications* (Doctoral dissertation, Doctoral dissertation, Pondicherry University).
93. Nagaraj, S. K., Shivanna, S., Subramani, N. K., & Siddaramaiah, H. (2016). Revisiting powder X-ray diffraction technique: a powerful tool to characterize polymers and their composite films. *J. Mater. Sci*, 4, 1-5. DOI:10.4172/2321-6212.1000158.

94. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*, 1-40, DOI:10.1007/978-0-387-39620-0\_1.
95. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
96. <https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Scanning-Electron-Microscopy-Basics>
97. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ... & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 66(8), 1739-1758, DOI:10.1351/pac199466081739.
98. Chen, Z., Bai, T., & Pan, Z. (2015). Coal reservoir characterization. *Coal production and processing technology*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, United States. DOI:10.1201/b19352-6.
99. Lyklema, J. (1995). Adsorption at the Solid-Gas Interface, in: Fundamentals of Interface and Colloid Science, *Academic Press*, DOI:10.1016/S1874-5679(06)80004-8
100. <https://www.triprinceton.org/post/ir-and-raman-spectroscopy-harnessing-the-power-of-light-in-molecular-analysis>
101. Iqbal, M. Z., & Aziz, U. (2022). Supercapattery: Merging of battery-supercapacitor electrodes for hybrid energy storage devices. *Journal of Energy Storage*, 46, 103823, DOI:10.1016/j.est.2021.103823.
102. Magar, H. S., Hassan, R. Y., & Mulchandani, A. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*, 21(19), 6578.
103. Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., & Orazem, M. E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 41, DOI:10.1038/s43586-021-00039-w.
104. Popovych, O. M., Budzulyak, I. M., Khemii, M. M., Ilnytskyi, R. V., Yablon, L. S., Popovych, D. I., & Panko, I. I. (2023). Laser-modified nanocrystalline

NiMoO<sub>4</sub> as an electrode material in hybrid supercapacitors. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 190-196. DOI: 10.15330/pcss.24.1.190-196.

105. Popovych, O., Budzulyak, I., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Ilnytskyi, R., Khemii, M., ... & Lezun, Y. (2022). Ultrasonic modification of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> hydrate obtained by hydrothermal method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 341-346. DOI: 10.15330/pcss.23.2.341-346.

106. Khan, M. M., Khan, W., Ahamed, M., & Alhazaa, A. N. (2017). Microstructural properties and enhanced photocatalytic performance of Zn doped CeO<sub>2</sub> nanocrystals. *Scientific reports*, 7(1), 12560, DOI:10.1038/s41598-017-11074-7.

107. Pilliadugula, R., & Gopalakrishnan, N. (2020). Crystallite size and micro-strain investigations of hydrothermally synthesized  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by different analytical methods. *Functional Materials Letters*, 13(05), 2051018, DOI:10.1142/S1793604720510182.

108. Cui, X., Yu, S. H., Li, L., Biao, L., Li, H., Mo, M., & Liu, X. M. (2004). Selective synthesis and characterization of single-crystal silver molybdate/tungstate nanowires by a hydrothermal process. *Chemistry—A European Journal*, 10(1), 218-223, DOI:10.1002/chem.200305429.

109. Ding, Y., Wan, Y., Min, Y. L., Zhang, W., & Yu, S. H. (2008). General synthesis and phase control of metal molybdate hydrates MMoO<sub>4</sub> · n H<sub>2</sub>O (M= Co, Ni, Mn, n= 0, 3/4, 1) nano/microcrystals by a hydrothermal approach: magnetic, photocatalytic, and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry*, 47(17), 7813-7823, DOI:10.1021/ic8007975 .

110. Basiev, T. T., Sobol, A. A., Voronko, Y. K., & Zverev, P. G. (2000). Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*, 15(3), 205-216, DOI:10.1016/S0925-3467(00)00037-9.

111. Isaac, M., Santha, N., & Nayar, V. U. (1991). IR and Raman spectra of MgMoO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O (n= 1, 5). *Journal of Raman spectroscopy*, 22(4), 237-239, DOI:10.1002/jrs.1250220408.

112. Martins, G. M., Coelho, P. O., Siqueira, K. P., Moreira, R. L., & Dias, A. (2018). Investigation of polymorphism and vibrational properties of MnMoO<sub>4</sub> microcrystals prepared by a hydrothermal process. *Crystal Growth & Design*, *18*(4), 2474-2485, DOI:10.1021/acs.cgd.8b00102.
113. Clark, G. M., & Doyle, W. P. (1966). Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. *Spectrochimica Acta*, *22*(8), 1441-1447, DOI:10.1016/0371-1951(66)80137-6.
114. Tuschel, D. (2019). Stress, strain, and Raman spectroscopy.
115. Ferraro, J. R., & Ferraro, J. R. (1971). Metal-Oxygen Vibrations. *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, 65-109, DOI:10.1007/978-1-4684-1809-5\_5.
116. Kumar, M., Shankar, S., Kumar, S., Thakur, O. P., & Ghosh, A. K. (2017). Impedance spectroscopy and conductivity analysis of multiferroic BFO–BT solid solutions. *Physics Letters A*, *381*(4), 379-386, DOI:10.1016/j.physleta.2016.11.009.
117. Ortuno-Lopez, M. B., Valenzuela-Jauregui, J. J., Ramirez-Bon, R., Prokhorov, E., & González-Hernández, J. (2002). Impedance spectroscopy studies on chemically deposited CdS and PbS polycrystalline films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *63*(4), 665-668, DOI:10.1016/S0022-3697(01)00210-4.
118. Karmakar, S., & Behera, D. (2020). Band-correlated barrier-hopping conduction in  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> micro-crystals and comparison of its energy storage performance with MWCNT-integrated complex. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(7), 5336-5352, DOI:10.1007/s10854-020-03094-3.
119. Jonscher, A. K. (1977). The ‘universal’ dielectric response. *nature*, *267*(5613), 673-679, DOI:10.1038/267673a0.
120. Ghosh, A. (1990). Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors. *Physical review B*, *41*(3), 1479, DOI:10.1103/PhysRevB.41.1479.
121. Yadava, Y. P., & Singh, R. A. (1987). Electrical properties of iron (III) molybdate. *Journal of materials science*, *22*, 2965-2968, DOI:10.1007/BF01086498.

122. Li, Y. M., Hibino, M., Miyayama, M., & Kudo, T. (2000). Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature. *Solid State Ionics*, *134*(3-4), 271-279, DOI:10.1016/S0167-2738(00)00759-1.
123. Popovych, O., Budzulyak, I., Vashchynskyi, V., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> for hybrid supercapacitor applications. *Applied Nanoscience*, *13*(10), 6803-6809. DOI: 10.1007/s13204-023-02789-3.
124. Keerthana, S., Rani, B. J., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Saravanakumar, B., Pannipara, M., ... & Velauthapillai, D. (2021). NiMoO<sub>4</sub> nanorods photocatalytic activity comparison under UV and visible light. *Environmental Research*, *197*, 111073, DOI:10.1016/j.envres.2021.111073.
125. Hu, K., Jeong, S., Elumalai, G., Kukunuri, S., Fujita, J. I., & Ito, Y. (2020). Phase-dependent reactivity of nickel molybdates for electrocatalytic urea oxidation. *ACS Applied Energy Materials*, *3*(8), 7535-7542, DOI:10.1021/acsaem.0c00968.
126. Nethravathi, C., & Rajamathi, M. (2008). Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, *46*(14), 1994-1998, DOI:10.1016/j.carbon.2008.08.013.
127. Kalam, A., Al-Shihri, A. S., Al-Sehemi, A. G., Awwad, N. S., Du, G., & Ahmad, T. (2013). Effect of pH on solvothermal synthesis of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO nano-architectures: surface area studies, optical properties and adsorption studies. *Superlattices and Microstructures*, *55*, 83-97, DOI:10.1016/j.spmi.2012.11.024.
128. Saleem, S. S. (1987). Infrared and Raman spectroscopic studies of the polymorphic forms of nickel, cobalt and ferric molybdates. *Infrared physics*, *27*(5), 309-315, DOI:10.1016/0020-0891(87)90072-8.
129. Chiodelli, G., Maglia, F., Anselmi-Tamburini, U., & Munir, Z. A. (2009). Characterization of low temperature protonic conductivity in bulk nanocrystalline fully stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, *180*(4-5), 297-301., DOI:10.1016/j.ssi.2009.02.031 .

130. Uchida, H., Yoshikawa, H., Esaka, T., Ohtsu, S., & Iwahara, H. (1989). Formation of protons in SrCeO<sub>3</sub>-based proton conducting oxides. Part II. Evaluation of proton concentration and mobility in Yb-doped SrCeO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*, *36*(1-2), 89-95, DOI:10.1016/0167-2738(89)90065-9.
131. Schoetz, T., Gordon, L. W., Ivanov, S., Bund, A., Mandler, D., & Messinger, R. J. (2022). Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: a tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. *Electrochimica Acta*, *412*, 140072, DOI:10.1016/j.electacta.2022.140072.
132. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, *95*(2), 197-206, DOI:10.1021/acs.jchemed.7b00361.
133. Shameem, A., Devendran, P., Siva, V., Packiaraj, R., Nallamuthu, N., & Asath Bahadur, S. (2019). Electrochemical performance and optimization of  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> by different facile synthetic approach for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*, 3305-3315, DOI:10.1007/s10854-018-00603-3.
134. Minakshi, M., Mitchell, D. R., Munnangi, A. R., Barlow, A. J., & Fichtner, M. (2018). New insights into the electrochemistry of magnesium molybdate hierarchical architectures for high performance sodium devices. *Nanoscale*, *10*(27), 13277-13288, DOI:10.1039/C8NR03824D.
135. Popovych, O., Budzulyak, I., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Electrochemical Behavior of Nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> Hydrate Modified by Ultrasound. *Journal of Nano Research*, *77*, 145-154. DOI: 10.4028/p-n9054o.
136. Motupally, S., Streinz, C. C., & Weidner, J. W. (1995). Proton diffusion in nickel hydroxide films: measurement of the diffusion coefficient as a function of state of charge. *Journal of the Electrochemical Society*, *142*(5), 1401, DOI:10.1149/1.2048589.



137. Ojani, R., Raoof, J. B., & Zavvarmahalleh, S. R. H. (2009). Preparation of Ni/poly (1, 5-diaminonaphthalene)-modified carbon paste electrode; application in electrocatalytic oxidation of formaldehyde for fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 1605-1611, DOI:10.1007/s10008-008-0718-9.
138. Oliva, P., Leonardi, J., Laurent, J. F., Delmas, C., Braconnier, J. J., Figlarz, M., ... & De Guibert, A. (1982). Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power sources*, 8(2), 229-255. DOI:10.1016/0378-7753(82)80057-8.
139. Delahaye-Vidal, A., & Figlarz, M. (1987). Textural and structural studies on nickel hydroxide electrodes. II. Turbostratic nickel (II) hydroxide submitted to electrochemical redox cycling. *Journal of applied electrochemistry*, 17, 589-599. DOI:10.1007/BF01084134.
140. Hemiy, O. M., Yablon, L. S., Budzulyak, I. M., Budzulyak, S. I., Morushko, O. V., & Kachmar, A. I. (2016). Electrochemical properties of nanocomposite nanoporous carbon/nickel hydroxide. *Журнал нано-та електронної фізики*, (8, № 4 (2)), 04074-1. DOI:10.21272/jnep.8(4(2)).04074.
141. Khemii, O. M., Budzuliak, I. M., Kotsyubynsky, V. O., Yablon, L. S., Pnytskyi, R. V., Boychuk, V. M., ... & Khemii, M. M. (2019). Synthesis, morphology, electrical conductivity and electrochemical properties of  $\alpha$ -Ni (OH) 2 and its composites with carbon. *Materials Science Poland*, 37(4), 547-553. DOI:10.2478/msp-2019-0077.
142. Senthilkumar, B., & Selvan, R. K. (2014). Hydrothermal synthesis and electrochemical performances of 1.7 V NiMoO<sub>4</sub>· xH<sub>2</sub>O|| FeMoO<sub>4</sub> aqueous hybrid supercapacitor. *Journal of colloid and interface science*, 426, 280-286, DOI:10.1016/j.jcis.2014.04.010.
143. Ghosh, D., Giri, S., & Das, C. K. (2013). Synthesis, characterization and electrochemical performance of graphene decorated with 1D NiMoO<sub>4</sub>· n H<sub>2</sub>O nanorods. *Nanoscale*, 5(21), 10428-10437, DOI:10.1039/C3NR02444J.
144. Cherian, C. T., Sundaramurthy, J., Reddy, M. V., Suresh Kumar, P., Mani, K., Pliszka, D., ... & Chowdari, B. V. R. (2013). Morphologically robust

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as high capacity Li-ion battery anode material. *ACS applied materials & interfaces*, 5(20), 9957-9963, DOI:10.1021/am401779p.

145. Das, B., Reddy, M. V., Krishnamoorthi, C., Tripathy, S., Mahendiran, R., Rao, G. S., & Chowdari, B. V. R. (2009). Carbothermal synthesis, spectral and magnetic characterization and Li-cyclability of the Mo-cluster compounds, LiYMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Electrochimica Acta*, 54(12), 3360-3373. DOI:10.1016/j.electacta.2008.12.049.

146. Klahr, B., & Hamann, T. (2014). Water oxidation on hematite photoelectrodes: insight into the nature of surface states through in situ spectroelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(19), 10393-10399. DOI:10.1021/jp500543z.

147. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Ilnytskyi, R. V., & Kryvulych, R. I. (2023). Stimulation of the metal doping process of nanoporous carbon material by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(2), 403-409, DOI:10.15330/pcss.24.2.403-409.

148. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Boychuk, V. M., & Budzulyak, I. I. (2023). Energy state of the electronic subsystem of porous carbon material caused by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(4), 662-669.

## ДОДАТКИ

Додаток А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:*

1. Budzulyak, I., Yablon, L., Khemii, M., Kotsyubynsky, V., Ilnytskyi, R., Rachiy, B., & Panko, I. (2024). Fractal structure of laser-irradiated porous carbon material. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 32(4), 329-332.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2023.2282096>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85177030618&origin=resultslist>

2. Popovych, O., Budzulyak, I., Vashchynskyi, V., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> for hybrid supercapacitor applications. *Applied Nanoscience*, 13(10), 6803-6809.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02789-3>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85147935828&origin=resultslist>

3. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Ilnytskyi, R. V., & Kryvulych, R. I. (2023). Stimulation of the metal doping process of nanoporous carbon material by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(2), 403-409.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.403-409>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85167593654&origin=resultslist>

4. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Boychuk, V. M., & Budzulyak, I. I. (2023). Energy state of the electronic subsystem of porous carbon material caused by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(4), 662-669.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.4.662-669>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85181571402&origin=resultslist>

5. Popovych, O. M., Budzulyak, I. M., Khemii, M. M., Ilnytskyi, R. V., Yablon, L. S., Popovych, D. I., & Panko, I. I. (2023). Laser-modified nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> as an electrode material in hybrid supercapacitors. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 190-196.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.190-196>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85154057689&origin=resultslist>

6. Popovych, O., Budzulyak, I., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Electrochemical Behavior of Nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> Hydrate Modified by Ultrasound. *Journal of Nano Research*, 77, 145-154.

DOI: <https://doi.org/10.4028/p-n9054o>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85153878140&origin=resultslist>

7. Popovych, O., Budzulyak, I., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Ilnytskyi, R., Khemii, M., ... & Lezun, Y. (2022). Ultrasonic modification of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> hydrate obtained by hydrothermal method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 341-346.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.341-346>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85133674657&origin=resultslist>

8. Khemii, O. M., Budzuliak, I. M., Kotsyubynsky, V. O., Yablon, L. S., Ilnytskyi, R. V., Boychuk, V. M., ... & Khemii, M. M. (2019). Synthesis, morphology, electrical conductivity and electrochemical properties of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and its composites with carbon. *Materials Science Poland*, 37(4), 547-553.

DOI: <https://doi.org/10.2478/msp-2019-0077>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85076040911&origin=resultslist>

***Публікації в збірках наукових конференцій:***

1. Попович, О., Хемій, М., Будзуляк, І., Стебеляк, О. (4-5 квітня 2023). Гібридна електрохімічна система, сформована на основі лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$ . Лашкарьовські читання 2023. С. 48-49. URL: <https://drive.google.com/file/d/11Dcc8ZY47oRi4swuA3T2A1XFuGCv2Euw/view>
2. Khemii M., Budzulyak I., Popovych O., Spodarenko R. (25-27 August 2022). Structural and morphological properties of ultrasonic-modified  $\text{NiMoO}_4$  hydrate. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2022). Lviv, Ukraine. P. 40. URL: <https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf>
3. Popovych O., Khemii M., Budzulyak I. (October, 11-16, 2021). Electrochemical properties of  $\text{NiMoO}_4$ /carbon material composite. XVIII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 48. URL: [https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract\\_Book\\_-\\_2021.pdf](https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-_2021.pdf)
4. Khemii, O., Budzulyak, I., Yablon L., Khemii M., Popovych O. (May 20-25, 2019). Conductivity of  $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$  Composites Exposed to Ultrasound. XVII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P.53. URL: [https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_17/zbirn\\_%202019\\_internet.pdf](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf)
5. Khemii, O., Yablon, L., Budzuliak, I., Khemii, M., Zbihlei, L. (7-8.06.2018). ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  AND  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$  COMPOSITE IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION. XIII Rzeszowska konferencja mlodych fizykow. Polska. P. 18.